ORSAY
n° d'ordre :
285

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée

pour obtenir

Le titre de DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

BAR née ESQUERRE Maryse

SUJET :

CRISTALLISATION DES COUCHES MINCES Ge-Se RICHES EN SÉLÉNIUM

Soutenue le 03 Juin 1976 devant la Commission d'examen

MM. MAZIÈRES Président
DIXMIER
CARBALLES

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à remercier :

Monsieur le Professeur C. MAZIERES qui a bien voulu suivre ce travail et me guider pour l'accomplir.

Monsieur J.C. CARBALLES, Chef de Laboratoire au Laboratoire Central de Recherches du Groupe THOMSON-CSF.

Monsieur J. DIXMIER qui a bien voulu s'interesser à mes recherches.

Je voudrais exprimer tout particulièrement mes remerciements à :

Messieurs P. LECLERC et B. DE CREMOUX qui m'ont accueillie dans le laboratoire optoélectronique du L.C.R. de la THOMSON-CSF,

Monsieur J.P. AUDIERE pour ses conseils, ses critiques et son aide pour la caractérisation des échantillons aux rayons X.

L'assistance amicale de tous mes collègues m'a été précieuse, notamment celle de :

Madame BRIAND pour la préparation des échantillons

Monsieur BLET pour les analyses aux Rayons X

Monsieur ANCEL pour les observations au microscope électronique à balayage

Madamoiselle HUBER pour les manipulations de sonde ionique.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548124_0006

CRISTALLISATION DES COUCHES MINCES Ge-Se RICHES EN SELENIUM

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - GENERALITES

I.1 - Motivation et orientation de l'étude
I.2 - Critères pour le choix des matériaux
I.3 - Cristaux élémentaires Ge, Se
I.4 - Diagramme de phase $Ge_x Se_{1-x}$
I.5 - Séparation de phase dans un alliage
a) Cas général
b) Séparation de phase dans les amorphes et en particulier dans le système Ge-Se

CHAPITRE II - PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX AMORPHES

II.1 - Préparation des matériaux massifs
II.2 - Préparation des couches minces
II.3 - Caractérisation des échantillons.

CHAPITRE III - RESULTATS

III.1 - Matériaux massifs
- avant recuit
- après recuit
III.2 - Couches minces
- avant recuit
- après recuit

CHAPITRE IV - INTERPRETATIONS

CONCLUSION

INTRODUCTION -

Les phénomènes de recristallisation et de "séparation de phases" dans les verres ont fait l'objet de bon nombre de publications et notamment sur les matériaux présentant un intérêt du point de vue stockage d'informations.

Dans ce sens, une étude sur la photocristallisation du Sélénium sous l'influence d'éclairements différents (fort et faible) a été conduite au Laboratoire Central de Recherche de la THOMSON-CSF par R. CLEMENT, J.C CARBALLES et B. de CREMOUX (1).

L'action d'un faisceau laser permet d'inscrire des points en mode direct et en mode inverse (de nombreux travaux ont été réalisés, sur les composés Ge-Te en particulier (3-7)), des réseaux, des hologrammes sur des couches minces (≠ 2000 Å) de Sélénium (1).

Or, la conséquence physique d'un éclairement (action combinée d'un échauffement et d'une génération de paires "électron-trou" peut être différente suivant la nature de la couche (cristallisation de type nucléation - croissance, séparation de phase spinodale ou non dans le cas de matériaux à plusieurs constituants, passage d'un état amorphe 1 à un état amorphe 2, ...).

Il parait donc particulièrement intéressant d'étudier ces différents phénomènes, leurs avantages et leurs inconvénients en vue de ce type d'application.

C'est pourquoi le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des phénomènes de "séparation de phases" dans les verres $Ge_x Se_{1-x}$ (de x = 0 à x = 0,20) en couches minces.

L'intérêt du système Ge-Se est de posséder un large domaine d'amorphicité (de x = 0 à x = 0,42) et une variation du paramètre x conduisant à une variation des propriétés optiques liées à la structure électronique (2).

Les principales étapes de ce travail sont :

- Un rappel des motivations qui ont conduit au choix du système binaire Ge - Se.

  Une description succinte des propriétés des éléments simples Sélénium, Germanium d'une part, du diagramme de phase d'autre part.

  Une étude bibliographique de la "séparation de phases" dans les solides cristallins et amorphes.

- La préparation des échantillons amorphes sous forme massive et en couches minces avec description détaillée du montage utilisé et des conditions de manipulation.

- La caractérisation de ces échantillons par différentes techniques (R.X., A.T.D., ...)

- Les résultats obtenus avant et après recuit sur les matériaux massifs et sur les couches minces.

- Une tentative d'interprétation des phénomènes observés à partir des observations microscopiques sur couches minces et des résultats fournis par les diverses analyses.

D'autre part, cette étude, portant sur les phénomènes de séparation de phase dans les couches minces, a été complétée par un travail parallèle sur les matériaux massifs, ceux-ci étant plus maniables pour réaliser des mesures à l'aide de la microanalyse thermique différentielle (A.T.D.) par exemple.

CHAPITRE I - GENERALITES

I.1 - MOTIVATION ET ORIENTATION DE L'ETUDE

L'utilisation du phénomène de "séparation de phases" a été principalement étudié ces dernières années dans les composés Ge - Te. Les dérivés de l'eutectique Ge_{15} Te_{85} fournissent des matériaux pour des dispositifs de commutation à mémoire, ils ont été étudiés par MOSS et NEUFVILLE (3), TAKARI, ROY et MAC CARTHY (4), ASAI et al (5), KUROSU et al (6), VON GUTTFELD et CHAUDHARI (7).

Le changement de phase exploité est une recristallisation de Tellure au sein d'une matrice amorphe riche en Germanium. L'utilisation de cette séparation de phase pour des dispositifs de commutation est liée au fait que le seuil d'absorption optique du Tellure pur est très différent de celui des composés Ge - Te d'où des modifications optiques importantes et en particulier la réflectivité.

L'équipe de I.B.M. a montré que le phénomène pouvait être purement thermique sur ces alliages et que l'écriture en mode inverse (par réamorphisation d'une couche cristallisée) pouvait être plus rapide qu'en mode direct.

I.2 - CRITERES POUR LE CHOIX DES MATERIAUX

En ce qui concerne l'utilisation d'un changement d'état amorphe 1 - amorphe 2, les dérivés du Sélénium sont particulièrement étudiés. En effet ces dérivés, par adjonction d'éléments à degré de coordination élevé (As, Ge, ...) montrent des

modifications sous l'influence d'un spot laser qui semblent de nature différente; on peut citer les travaux de FEINLEIB et al (8) et IGO et TOYOSHIMA (9). Ces derniers ont observé sur $Se_{45}\ Ge_{30}\ As_{25}$ deux états amorphes aux propriétés optiques différentes ayant une bonne reversibilité.

Au vu de ces différentes publications et suite à l'étude sur la photocristallisation du Sélénium pur en couches minces (1), il nous a semblé intéressant d'étendre les recherches à un alliage binaire à base de Sélénium. Un tel alliage présente un paramètre x (% atomique de l'un des deux éléments constitutifs, dans notre cas le Germanium) que l'on peut faire varier de façon continue et conduisant à des effets mesurables.

Le système Ge_xSe_{1-x} parait intéressant dans la mesure où il possède un large domaine d'amorphicité (de $x = 0$ à $x = 0,42$) (10), la variation de x conduisant à des changements de propriétés optiques (2). Cependant, la plupart des travaux publiés à ce jour, portent sur l'étude des composés Ge - Se sous forme massive.

Notre contribution la plus originale à l'étude de ces composés concerne les couches minces ($\neq$ 2000 Å - 3000 Å) obtenues par évaporation sous vide à partir d'un matériau vitreux massif élaboré préalablement.

Dans le domaine de composition choisi pour mener ce travail (de $x = 0$ à $x = 0,20$) les verres $Ge_x\ Se_{1-x}$ s'obtiennent par refroidissement lent dans le four, ou par simple trempe à l'air suivant la courbe donnée par A. BRENAC (10) sur l'indice de difficulté de formation des verres.

I.3 - CRISTAUX ELEMENTAIRES

I.3.1. - Sélénium

Il appartient à la colonne VI de la classification de Mendéleiev. Dans son état fondamental, la configuration électronique de l'atome de Sélénium est $4s^2$, $4p^4$.

Trois variétés cristallines sont connues :

- Sélénium hexagonal (fig. I-a)

  Le réseau est héxagonal dans le plan perpendiculaire à la direction des axes. Le pas de l'hélice correspond à trois atomes.

- Sélénium monoclinique α et β (fig. I-b et c)

  La maille élémentaire est formée de quatre anneaux (Se_8).

  Dans le monoclinique β les molécules s'empilent parallèlement les unes aux autres, dans la monoclinique α, il existe deux directions de plan de molécule.

Le Sélénium peut être facilement obtenu à l'état amorphe par fusion et trempe. (température de fusion 217°C) (18)

I.3.2. - Germanium

Il appartient à la colonne IV de la classification périodique de Mendeleiev.

Il cristallise dans le système diamant. Des modifications du Germanium haute pression sont connues.

Le Germanium ne peut être obtenu dans l'état amorphe qu'en couche mince.

Sa température de fusion est 937°C.

1.4.- DIAGRAMME DE PHASE $Ge_x Se_{1-x}$ (fig. 2)

La figure 2 montre la partie du diagramme de phase la plus riche en Sélénium (de x = 0 à x = 0,50).

Dans ce domaine de composition, on note au moins deux composés définis Ge Se et $Ge Se_2$ outre le Sélénium cristallin.

Le cristal Ge Se existe sous deux formes cristallines, la variété basse température a une structure orthorhombique , la variété haute température a une structure hexagonale (la transition structure basse température - haute température, se situe aux environs de 627°C (16)).La structure cristalline de $Ge Se_2$ connue dans la littérature est orthorhombique. Une seconde variété orthorhombique ou pseudoorthorhombique a été caractérisée par BURGEAT et al.(19).

On trouve également dans cette partie du diagramme un eutectique aux environs de x = 0,08.

Le tracé du liquidus est peu précis, on en trouve plusieurs versions dans la littérature, VINOGRADOVA (11), CHUN HUA (12) FELTZ et al (13).

Dans la partie la plus riche en Germanium entre Ge Se et $Ge Se_2$ plusieurs tracés ont été publiés, VINOGRADOVA (11), CHUN HUA (12), FELTZ et al (13), QUENEZ (16), ROSS et BOURGON (15). Le système $Ge_x Se_{1-x}$ comporte un large domaine d'amorphicité (de x = 0 à x = 0,43), les composés pouvant être obtenus à l'état amorphe par trempe ou même par refroidissement dans le four pour certaines compositions (10).

I.5 - SEPARATION DE PHASE DANS UN ALLIAGE

a) Cas Général

Nous allons donner dans ce paragraphe quelques rappels sur la séparation de phase dans un alliage binaire.

Le calcul de l'entropie de mélange d'un système à i constituants se fait à l'aide de la relation :

$$\Delta S = - R \sum_i X_i \log X_i$$

(X_i étant le concentration de l'élément i dans l'alliage.

L'énergie interne U d'un alliage peut s'exprimer en fonction des énergies de liaison de deux atomes A - A, B - B et de l'énergie de liaison des atomes A - B.

Trois cas de figure se présentent (fig. 3-a-b- et c).

fig. 3.a $E_{AB} > \frac{EAA + EBB}{2}$, l'énergie interne du mélange est supérieure à celle des deux corps purs,les deux phases A et B auront tendance à se séparer.

fig. 3.b $E_{AB} = \frac{EAA + EBB}{2}$, il y a équilibre.

fig. 3.c $E_{AB} < \frac{EAA + EBB}{2}$, les atomes dissemblables vont s'attirer d'où la formation d'une structure ou d'un composé.

La courbe donnant - TS en fonction de la concentration est représentée sur la fig. 4a.

F = U-TS donne donc lieu à deux cas de figure (fig. 4b et c).

Dans le premier cas (fig. 4b), $F > F_1 > F_2$,
l'alliage va évoluer de façon à former une solution solide, l'état correspondant au minimum d'énergie est la phase unique de concentration c.

Dans le cas de la figure 4c, un alliage de concentration C ($C_1 < C < C_2$) aura tendance à évoluer vers le mélange de deux phases de concentrations C_1 et C_2 à une température T_1.

Le lieu des points C'_1 C_1...., C_2, C'_2 en fonction de la température donne la courbe de solubilité.

Le lieu des points d'inflexion ($\frac{d^2F}{dc^2} = 0$) en fonction de la température donne la courbe appelée spinodale (fig. 5).

-1- $\frac{d^2F}{dc^2} < 0$ (région située au-dessous de la courbe spinodale : partie hachurée sur la figure 5)

Lorsqu'une phase unique liquide est refroidie en passant rapidement la région métastable ($\frac{d^2F}{dc^2} > 0$), on observe alors un changement radical du type de séparation de phase.

Les particules nucléées voient leur croissance arrêtée dans la zone spinodale, elles seront des centres à partir desquels il y aura des variations de composition sinusoïdale. Une faible fluctuation va conduire le système à un système d'énergie libre plus basse donc il va tendre à poursuivre la séparation, il est <u>instable</u>.
Il n'y a plus de barrière thermodynamique à la nucléation, ce système sera seulement limité par la diffusion. (22).

Cette décomposition est dite spinodale, les deux phases formées à partir d'une seule phase homogène vont sans cesse changer de composition. Au fur et à mesure que la décomposition progresse, l'interface devient de plus en plus net (ondes stationnaires dont seule l'amplitude varie).

Chaque phase a un haut degré de connexion. La géométrie de ces deux phases initialement formée reste identique à elle-même au cours du temps.

J.W. CAHN et R.J. CHARLES (20) ont déterminé une longueur d'onde λ définissant cette structure diphasique pseudo-périodique. Elle est infinie à la spinode et décroit exponentiellement avec la constante de temps et la vitesse de diffusion. La constante de temps est infinie à la spinode passe par un minimum lorsque la vitesse de trempe est accrue puis augmente lorsque la vitesse de diffusion diminue.

-2- $\frac{d^2F}{dc^2} > 0$ (région comprise entre la courbe de solubilité et la courbe spinodale).

Une fluctuation finie est nécessaire pour rendre la phase unique instable. En l'absence de surfaces préexistantes, la création d'un germe nécessite un travail pour créer un interface entre les deux phases. Ce germe doit avoir une taille critique pour être stable. Le travail est infini à la limite de phase (courbe de solubilité) et décroit rapidement. en $\frac{1}{(\Delta T)2}$ (ΔT = écart de température au-dessous de la courbe de solubilité). La phase va apparaître sous forme de particules dispersées, la dispersion des centres est aléatoire, l'interface est très net car la différence de composition est très nette.

Des surfaces préexistantes telles que poussières ou support solide étranger peuvent catalyser la nucléation. Si la nouvelle phase mouille complètement la surface avec un angle de contact nul en présence de l'ancienne phase, elle se formera alors sur cette surface sans barrière de nucléation. Si le mouillage se fait avec un angle de contact fini le travail de formation d'un germe variera encore un $\frac{1}{(\Delta T)^2}$ mais la constante de proportionnalité sera réduite. Un tel mode de nucléation est appelé nucléation hétérogène. La probabilité de voir ce type de nucléation se produire est beaucoup plus grande que dans le cas de nucléation homogène mais se limite aux surfaces pré-existantes (impuretés, défauts ...) et aux zones de forte concentration.

A température constante, il y a invariance de la composition de la seconde phase en fonction du temps.

Pour un degré de sous-refroidissement donné, la nucléation débute partout au même moment d'où une tendance à un ordre quant aux distributions des tailles des cristallites et de leurs positions dans la matrice (ce paragraphe sera explicité par des photographies voir p. 37 et 38 fig. 15 et 20).

TABLEAU 1

Quelques facteurs différenciant les mécanismes de séparation de phase par croissance et par décomposition spinodale.

NUCLEATION - CROISSANCE	DECOMPOSITON SPINODALE
A température constante, invariance de la composition de la seconde phase en fonction du temps.	Variation continue des deux compositions avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
L'interface entre les deux phases possède le même degré de netteté pendant la croissance	L'interface entre les deux phases initialement très diffus devient de plus en plus net avec le temps.
Tendance à un ordre quant aux distributions des tailles de particules et de leurs positions dans la matrice.	Régularité de distribution de la seconde phase quant à la taille. Position caractérisée par un facteur géométrique (1).
Tendance à la séparation de la seconde phase en particules de forme sphérique ayant un degré de connexion peu élevé.	Séparation de la seconde phase en particules de formes non sphériques possédant un degré de connexion très élevé.

b) Séparation de phase dans les amorphes et en particulier dans le système $Ge_x Se_{1-x}$

Les phénomènes de séparation de phase ou de démixion ont été beaucoup étudiés sur des verres courants à base de Silice (20-24).

Dans des verres du système $BaO - Si O_2$ (25), $Na_2O - B_2 O_3 - Si O_2$ (24) , une variation de la composition pour une température de recuit donnée dans le premier cas, différentes températures de recuit pour une composition donnée dans le deuxième cas ont, conduit à l'observation de la formation :

- de particules sphériques qui croissent au cours du temps et avec la température.

- d'une structure constituée de deux phases très interconnectées dont la géométrie ne varie pas au cours du temps pour une température donnée.

Ces phénomènes sont en accord avec le modèle de séparation de phase (fig. 4) dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1 page 12.

Bien que de nombreuses observations et publications aient été faites sur ce sujet, on doit noter que les auteurs restent prudents sur la qualification de la séparation de phase observée (spinodale ou autre).

Une recristallisation par nucléation-croissance a été observée sur du Sélénium pur à partir d'une matrice amorphe monophasée (1). La cristallisation peut être homogène ou hétérogène suivant le type d'échantillon utilisé (massif , couche mince déposée sur verre ou sur couche mince d'or de quelques centaines d' Å).

De même, dans les verres du système Ge - Te riches en Te, une telle recristallisation a été observée, les sphérulites étant du tellure pur au sein de la matrice amorphe (3-7).

Dans le système $Ge_x - Se_{1-x}$, une séparation de phase a été observée par ROY et al (26) sur un échantillon amorphe massif de composition x = 0,10.

Sur ces matériaux, R. AZOULAY (27) a montré qu'il existait deux modes de cristallisation :

- pour $x < 0,30$: le matériau passe par des états intermédiaires, c'est à dire, soit un passage d'un état amorphe 1 à un état amorphe 2, soit un passage d'un état amorphe monophasé à un état amorphe diphasé avant de cristalliser, la première forme cristalline apparaissant pouvant être métastable (schéma thermodynamique décrit par ROY (26)).

- pour $0,30 \leqslant x \leqslant 0,42$: Il peut y avoir une cristallisation par nucléation-croissance ou une cristallisation précédée des diverses étapes thermodynamiques intermédiaires.

Sur des couches minces riches en Germanium ($Ge_{41,25}$ $Se_{58,75}$) une séparation de phase a été observée à 350°C après 200 heures de recuit par FELTZ et al. (13). Aucune précision n'est donnée sur le type de séparation de phase, ni sur une éventuelle séparation amorphe diphasée avant cristallisation.

Des mesures de densité des verres ($0 \leqslant x \leqslant 0,35$) ont été faites par LOEHMAN et al. (28), BORISOVA et al (29), BRENAC (10). Quelques différences existent entre les trois courbes, celles-ci pouvant provenir de la méthode d'obtention des verres (vitesse de trempe différente). Pour des verres préparés par trempe à l'eau, les résultats coïncident.

La densité du Ge Se_2 amorphe est inférieur de 2 % à celle de Ge Se_2 cristallin (variété cristalline dont les raies caractéristiques de diffraction X sont données dans le tableau n°2 page 27. Une différence dans ce sens a toujours été observée entre le cristal et l'amorphe de même composition. Il est à noter un maximum de densité au voisinage de $x = 0,2$ ce qui permet de penser que l'on a un désordre moindre pour les compositions proches de Ge Se_4.

La variation de x dans les verres du système $Ge_x\ Se_{1-x}$ $(0 \leq x \leq 0,42)$ conduit à des variations marquées des propriétés optiques liées à la structure électronique.

Les verres de composition riche en Sélénium ($x < 0,33$) présentent à énergie de photon égale une absorption optique toujours inférieure à celle du Sélénium amorphe, très différente de celle du Germanium pur.

Les courbes d'absorption optique du Ge Se_2 amorphe et du Ge Se_2 cristallin diffèrent beaucoup plus entre elles (décalage en énergie) que celles du Sélénium amorphe et des différentes variétés de Sélénium cristallin.

CHAPITRE II - PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX AMORPHES

II.1 - PREPARATION DES MATERIAUX MASSIFS

Les échantillons dont la teneur en Germanium varie de 0 à 20 % at. sont élaborés à partir de Sélénium (pureté 99,99%) et de Germanium (résistivité 50 Ω cm) fournis par JOHNSON MATHEY.

Ces deux éléments, pesés selon les proportions désirées, sont introduits dans une ampoule de quartz de longueur 100mm et de diamètre intérieur 8mm, préalablement dégazée à 500°C. Afin d'éviter tout problème d'oxydation, celle-ci est scellée sous un vide de 10^{-6}Torr.

Les ampoules sont maintenues à une température variant de 850°C à 940°C suivant la teneur en Germanium. Pendant toute la durée du traitement, 24 heures, le four est animé d'un mouvement de bascule qui permet d'homogénéiser le mélange.

Les matériaux sont ramenés à température ambiante après avoir subi une trempe dans un mélange d'eau salée et de glace.

II.2 - PREPARATION DES COUCHES MINCES

Les échantillons en couches minces sont élaborés à partir des matériaux massifs amorphes dont la fabrication vient d'être décrite dans le paragraphe précédent (II.I).

Les films minces sont réalisés par évaporation sous vide, technique permettant en effet d'obtenir de nombreux composés amorphes.

Il faut remarquer cependant que la principale difficulté que nous avons rencontréene réside pas dans le fait d'obtenir par évaporation des matériaux amorphes mais dans la possibilité de reproduire autant de fois que l'on veut leur composition globale, leur homogénéité en épaisseur et en surface ... la qualité des couches minces dépend fortement des éléments simples constituant les composés à évaporer, et de différents paramètres souvent difficiles à maîtriser, intervenant en cours de manipulation, tels que la qualité du vide, la vitesse d'évaporation, la température du creuset, la température du substrat ....

Le Sélénium et le Germanium ont des températures d'ébullition respectives d'environ 685°C et 2700°C et des tensions de vapeur à une température donnée dont les valeurs sont aussi différentes, d'où la difficulté d'obtenir des couches de composition bien déterminée connaissant celle du composé massif de départ et de bonne homogénéité.

Pour l'étude des phénomènes de séparation de phases en couches minces, nous nous sommes fixés comme objectif un écart de 1 à 2% de composition entre les matériaux massifs et les matériaux déposés, celle-ci devant rester constante suivant l'épaisseur et sur une même surface.

Trois techniques d'évaporation pouvaient être utilisées :

- évaporation classique par effet "joule"

- évaporation "Flash"

- évaporation par bombardement électronique

Le premier procédé consiste à amener la température du creuset contenant le produit de départ juste au-dessous de la température d'évaporation, puis à l'élever rapidement de façon à obtenir une vitesse d'évaporation aussi importante que possible.

Le montage comprend un creuset en graphite de 30mm de diamètre et de 20mm de hauteur dont la température est mesurée par un thermocouple. Elle est de l'ordre de 600°C pour les compositions les plus riches en Sélénium et de 900°C pour celles qui sont plus riches en Germanium ($Ge_{0,20}$ $Se_{0,80}$).

Les avantages de cette méthode sont d'une part de pouvoir contrôler l'épaisseur de matériau déposé connaissant la masse de produit introduite dans le creuset, d'autre part d'obtenir une vitesse d'évaporation correcte (de l'ordre de 1μm en 3 à 4 minutes).

Cependant, cette technique conduit à des échantillons dont la stoechiométrie varie avec l'épaisseur. Au cours d'une même évaporation, il est possible de déposer du matériau sur trois substrats avec des épaisseurs différentes grâce à un cache métallique que l'on peut faire pivoter extérieurement (voir fig.6 n°6). Une analyse en fluorescence X a montré que les couches s'enrichissent au cours du temps en Germanium dont la tension de vapeur entre 600 et 900°C est très inférieure à celle du Sélénium. De plus, nous observons souvent à la surface des échantillons des projections ce qui doit être évité pour étudier la recristallisation, tout défaut ou impureté étant un centre de nucléation préférentiel.

L'évaporation de type "Flash" où les grains de dimension bien définie tombent un à un dans le creuset préalablement porté à la température requise, semble mieux adaptée pour pallier à l'inconvénient majeur de la variation de stoechiométrie au cours du temps.

Un montage a été réalisé à l'aide du creuset en graphite utilisé dans l'essai précédent et d'un distributeur de produit.

Cependant par son principe même, cette technique implique une durée d'évaporation longue, de l'ordre d'une vingtaine de minutes pour une épaisseur de 1 µm. De ce fait, après quelques minutes, un échauffement excessif des parois intérieures de la cloche à vide et de la platine inférieure est produit par l'intense rayonnement du creuset dont la température est voisine de 900°C, d'où une re-évaporation de Sélénium probable. En effet, les couches déposées s'enrichissent cette fois en Sélénium au cours du temps.

De plus, par souci de sécurité, la température des parois externes de la cloche à vide étant excessive, ce montage n'a pas été retenu.

Une possibilité de supprimer l'échauffement par rayonnement est d'utiliser une évaporation de durée beaucoup plus courte ou bien de réduire la surface émissive, c'est-à-dire la taille du creuset.

Une durée d'évaporation plus courte peut être obtenue par le procédé d'évaporation par bombardement électronique.

Des grains sont déposés dans différents creusets en graphite, chaque creuset étant successivement placé sous le faisceau électronique. Cette méthode permet de déposer des couches très rapidement, l'échauffement du produit étant pratiquement instantané. Cependant nous observons à nouveau un enrichissement des couches en Germanium au cours du temps ce procédé étant comparable à une évaporation "joule".

La deuxième possibilité étant de réduire la surface émissive, nous avons modifié le montage d'évaporation "Flash" décrit précédemment. Le rayonnement étant toujours trop intense avec un creuset graphite même de petite taille, nous avons dû chercher un système permettant de masquer le creuset de telle manière que seule la surface utile à l'évaporation, soit visible.

Un premier montage à l'aide d'un masque métallique percé d'un trou, placé au-dessus du creuset n'a pas donné satisfaction, la vitesse d'évaporation étant considérablement ralentie, la cloche à vide atteignant au bout de quelques minutes une température encore trop élevée.

Après de très nombreux essais, peu de matériaux n'étant pas attaqués à haute température par le Sélénium, notre choix s'est arrêté sur un creuset en oxyde de Beryllium.

Le schéma du montage est décrit par les figures 6 et 7. Le creuset (fig 6 n°3) de forme conique (5mm de hauteur, 5mm de diamètre supérieur) est chauffé par un enroulement de Tungstène (fig. 6 n°5). De façon à limiter au maximum le rayonnement, le système creuset-enroulement est enfermé dans un boîtier en Alumine (fig. 6 n°4). La partie supérieure de ce boîtier est constituée d'une rondelle percée d'un trou circulaire de 5mm de diamètre. Le creuset n'a aucun contact avec l'alumine.

De nombreux tatonnements nous ont permis de trouver d'une part, la distance optimale entre le tube de distribution des grains (fig.6 n°2) et le creuset, d'autre part la hauteur convenable de la cloche à vide.

En effet une distance trop faible entre le tube et le creuset entraîne un échauffement de la partie inférieure du tube d'où la liquéfaction du produit à évaporer avant qu'il n'atteigne le creuset et la présence de nombreuses projections sur la surface des échantillons. A une distance trop grande, les

grains sont projetés en grand nombre à l'extérieur du creuset sur les parties métalliques suffisamment chaudes pour qu'il y ait ré-évaporation de Sélénium.

La dimension de la cloche a dû également faire l'objet d'un compromis entre la vitesse de dépôt d'autant plus grande que la hauteur est faible et l'échauffement des substrats d'autant plus faible que la hauteur est grande.

Après de gros efforts, c'est ce système qui nous a finalement permis de réaliser des couches minces de façon satisfaisante et reproductible. On note cependant un enrichissement global des films en Germanium d'environ 2 % at. par rapport à la composition du matériau de départ, l'évaporation du Germanium étant plus directive que celle du Sélénium.

En épaisseur et selon une même surface la composition reste constante, aucune variation de couleur ni aucune projection ne sont observées.

Les échantillons sont réalisés dans un bâti conventionnel de type SEAVOM permettant d'atteindre un vide de 10^{-7} Torr (avant évaporation) au niveau des substrats (voir fig.8 n°7) grâce à l'adjonction d'un piège à azote liquide au niveau de la vanne écran (entre la pompe à diffusion et l'enceinte à vide). Les supports utilisés sont des plaquettes de quartz poli-optique de 30mm de diamètre et de 0,5mm d'épaisseur soigneusement nettoyées. Ils sont fixés sur un porte-substrat en acier inoxydable dont il est possible de faire varier la température de -180°C en faisant circuler de l'azote liquide (fig.8 n°4) à + 200°C en chauffant à l'aide d'un enroulement chauffant thermocoax (fig.8 n° 3). La température est contrôlée par un thermocouple Chromel-Alumel (fig. 8 n°5). Ce dernier commande par ailleurs la régulation du système.

Tous les échantillons utilisés dans les manipulations décrites dans les chapitres suivants ont été déposés sur des substrats maintenus à 0°C pendant toute la durée de l'évaporation. En effet c'est à cette température que les meilleurs résultats ont été obtenus quant à l'aspect visuel. Les observations au microscope optique ne révèlent pas de projections, ni de craquelures, les couches sont uniformes, aucune variation de couleur n'apparaît à la surface.

Un quartz vibrant permet d'évaluer approximativement au cours de l'évaporation, l'épaisseur déposée(fig 8 n°8) Celle-ci est contrôlée par la suite par interférométrie de rayons X pour les valeurs inférieures à 2000 Å (à 1 % près), par interférométrie optique de type Nomarsky pour les valeurs comprises entre 2000 Å et 1 μ m (à 10 % près).

II.3 - CARACTERISATION DES VERRES

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons :

- Caractérisation de l'état d'amorphicité

  . Sur les matériaux massifs par rayons X et A.T.D.

  . Sur les couches minces par rayons X, par microscopie optique et électronique à balayage.

- Caractérisation de la composition

  . Sur les matériaux massifs par fluorescence X

  . Sur les couches minces par fluorescence X (composition globale) et par sonde ionique (variation de composition suivant l'épaisseur)

Etat d'amorphicité

- Pour les poudres (échantillons massifs), les clichés de diffaction X sont réalisées avec une chambre de Debye-Scherrer en utilisant la radiation K_α du cuivre.

  Pour les couches minces, nous avons utilisé un diffractomètre Siemens (raie K_{α_1} du cuivre.)

  Dans la mesure où ces diagrammes ne présentent aucune raie visible, on considèrera que l'on a affaire à des solides pouvant être présumés amorphes. En effet, l'absence de raies est en fait un critère insuffisant pour conclure formellement à l'amorphicité d'un matériau (30).

- La microanalyse thermique différentielle (A.T.D.) permet d'étudier les verres sur des échantillons de quelques mg, de caractériser leur passé thermique par la situation et le profil des pics, et de contrôler l'efficacité de la trempe (matériaux massifs) (18). La caractérisation est réalisée avec un microanalyseur thermique différentiel SETARAM (modèle M 4H) équipé d'un régulateur de température PRT 3000. Le domaine d'étude varie de l'ambiante à 1500°C. Le four 1500°C peut être remplacé par un ensemble BT 10 permettant de démarrer la programmation à température très inférieure à 0°C (-170°C à + 350°C). La sonde utilisée est une sonde "macro" type GS de capacité 25 μl (fig. 9). Le Sélénium étant très corrosif et ayant une tension de vapeur élevée, les échantillons sont conditionnés en ampoules de quartz scellées sous vide (fig. 10).

  L'avantage évident de protection de la sonde et indispensable pour sa durée de vie, est malheureusement contrebalancé par une diminution de la sensibilité de l'ensemble.

Pour l'observation en microscopie électronique à balayage, les échantillons isolants sont recouverts d'une mince couche d'or (quelques centaines d'Å). Aucune variation de relief ni cristallites ne sont visibles. Cette dernière technique ne permet en effet d'observer une cristallisation que dans la mesure où elle induit une variation de relief sur l'échantillon.

Stoechiométrie

Les matériaux massifs ont une composition déterminée, elle a été vérifiée après élaboration par fluorescence X.

Un contrôle de la composition globale des couches minces a été également réalisé par fluorescence X.

Suivant l'épaisseur, la composition a été controlée à l'aide d'une sonde ionique. Les ions utilisés sont Ar^+, le faisceau a un diamètre de 300 μm, le courant a une intensité de 1 μA.

Le faisceau érode une surface de 1,2mm x 1,5mm sur toute l'épaisseur de la couche.

L'enregistrement donne le profil de concentration en Sélénium ou en Germanium en fonction du temps donc de l'épaisseur puisque l'érosion se fait à vitesse constante.

Mis à part les effets de surface qui perturbent les signaux pendant l'érosion des quelques premières centaines d' Å, les pourcentages de Sélénium et de Germanium restent constants au cours du temps.

CHAPITRE III - RESULTATS

III.1 - MATERIAUX MASSIFS

3.1.1. - Avant recuit

Aspect : les matériaux élaborés (de x=0 à x=0,20) ont un aspect gris d'autant plus foncé qu'ils sont riches en Sélénium. Par transmission, les échantillons de quelques centaines de micromètres d'épaisseur paraissent sombres.

Etat d'amorphicité : les échantillons paraissent amorphes, en fonction des critères que nous avons choisis précédemment, pour des compositions variant de 0 à 42% atomique en Germanium. A partir de 43% at.Ge les raies caractéristiques du composé défini Ge Se apparaissent.

L'état vitreux est un état métastable obtenu par refroidissement de l'état liquide jusqu'à l'état solide sans cristallisation. Lorsque ce verre est réchauffé, il se ramollit, les diagrammes d'A.T.D. présentent alors un décrochement endothermique à une température Tg, température de "transition apparente" qui dépend de la vitesse d'échauffement ou de refroidissement (lors de la trempe).

Les diagrammes réalisés par microanalyse thermique différentielle donnent les résultats suivants :

- les diagrammes enregistrés sont représentés sur la fig.12. Ils montrent, outre le déplacement du Tg vers les hautes températures, une diminution de l'aire du pic jusqu'à un simple décrochement endothermique pour les compositions les plus riches en Germanium.
- La figure 11, en accord avec les travaux de DEMBOVSKII (14), montre une évolution linéaire de la valeur de Tg en fonction de la composition entre 0 et 20% at. en Germanium.

Composition chimique

Elle a été contrôlée par fluorescence X, non seulement sur des échantillons de compositions différentes, mais aussi sur plusieurs prélèvements réalisés dans une même ampoule.

La composition est sensiblement identique à celle calculée à partir des valeurs des masses de produits introduits dans l'ampoule. L'homogénéité des matériaux est satisfaisante (écart de composition inférieur ou égal à 2 % par rapport à la composition de départ).

3.2.2. - Après recuit

Les matériaux massifs préalablement enfermés dans des ampoules de quartz scellées sous vide sont portés à une température de 190°C (juste au-dessous du point de fusion de l'eutectique) pendant des durées variables.

Après 16 jours de recuit, les diagrammes de poudre réalisés par rayons X ont donné les résultats suivants :

Pourcentage Atomique en Germanium	Spectre de raies observé
0 à 3	Sélénium hexagonal
5	Spectre de raie du Sélénium hexagonal encore diffus.
10	Aucune raie visible
14 à 20	Spectre de raie du composé $Ge\ Se_2$ *

TABLEAU 1

* Les raies que nous observons ne peuvent pas être attribuées $Ge\ Se_2$ orthorombique (I) dont les raies caractéristiques sont données par le tableau n° 3 p.29

Nous les avons attribuées au composé $Ge\ Se_2$ (II) également observé par J. BURGEAT et dont l'ensemble des valeurs caractéristiques sont consignées dans le tableau n° 2 p.28

Le matériau $Ge\ Se_2$ (II) que nous avons élaboré et fait cristalliser se présente sous forme de lamelles de couleur jaune.

θ °	d en Å	I	θ °	d en Å	I	θ °	d en Å	I
6,48	6,8250	1	16,41	2,7264	1	24,48	1,8588	4
6,82	6,4863	3	16,59	2,6977	5	24,735	1,8408	1
7,54	5,8700	100	17,25	2,5974	2	25,325	1,8006	2
8,77	5,0518	2	17,41	2,5743	2	25,61	1,7819	4
11,15	3,9831	2	17,71	2,5320	2	26,08	1,7520	1
11,62	3,8241	3	18,29	2,4543	1	26,54	1,7238	2
12,51	3,5559	4	18,60	2,4149	3	26,875	1,7039	1
12,715	3,4994	6	19,24	2,3374	4	27,80	1,6515	2
13,19	3,3756	18	20,24	2,2264	6	28,05	1,6579	1
13,845	3,2188	11	20,73	2,1760	16	26,24	1,6278	8
14,525	3,0711	4	21,43	2,1081	1	28,46	1,6163	18
14,75	3,0253	6	23,055	1,9668	63	29,44	1,5677	2
15,16	2,9453	95	23,70	1,9163	5	31,45	1,4762	5
15,39	2,9023	37	23,95	1,8974	1	31,575	1,4710	10
15,975	2,7986	1	24,09	1,8870	1	31,97	1,4547	1
						32,31	1,4410	1
						32,435	1,4361	1

CARACTERISTIQUES DES RAIES DE DIFFRACTION X DU COMPOSE Ge Se_2 (II) observé au cours des recuits.
(rayonnement Cu Kα, température ambiante)

θ = angle de Bragg
d = distance interréticulaire
I = intensité (unité arbitraire)

TABLEAU 2

d en Å	I/I_1	hkl	d en Å	I/I_1	hkl
7,59	40	003	2,973	40	107
6,45	60	013	2,877	60	008
6,15	20	020	2,703	60	044
6,07	60	110	2,674	40	224
5,92	40	021	2,570	20	206
5,86	100	111	1,184	40	313
5,77	80	004	2,095	60	048
5,35	60	022	1,948	40	333
5,17	40	103	1,844	40	335
4,75	60	113	1,797	20	066
4,10	40	031	1,756	40	260
3,67	20	115	1,738	60	400
3,51	80	130	1,664	40	404
3,47	40	131	1,579	40	355
3,24	60	202	1,527	60	080
3,06	60	040	1,476	20	084

Caractéristiques des raies de diffraction X du composé $GeSe_2$ (I)
(rayonnement Cu Kα)
Réf. Ch' un Hua et al. (31)

TABLEAU 3

Les enregistrements d' A.T.D. ont permis d'observer deux phénomènes complémentaires, d'une part l'influence de la durée de recuit pour un échantillon de composition donnée, d'autre part l'influence du pourcentage atomique en Germanium (x) pour une durée de recuit constante mais suffisamment grande pour qu'on n'observe plus d'évolution notable au-delà de cette durée.

- Quatre échantillons de même composition (x = 5% at.Ge) ont été respectivement recuits à 190°C pendant 6h, 24h, 96h, 384h.

  La figure 12 montre les enregistrements réalisés après chaque recuit.

  La température Tg du "décrochement endothermique" se déplace vers les hautes températures pour des durées de recuit croissantes et se stabilise aux environs de 110°C. Par contre l'aire du décrochement diminue avec la durée de recuit.

- Des enregistrements d'A.T.D. ont été réalisés après 384 h (16 jours) de recuit sur des matériaux de composition variant de x = 0 % at.Ge à x = 20 % at.Ge.

  Les décrochements endothermiques sont encore visibles sur tous les enregistrements, cependant on note qu'ils se produisent tous à une température Tg voisine de 110°C. L'échantillon dont la composition est proche de celle de l'eutectique (10% at. en Ge) montre sur le diagramme un décrochement endothermique aussi net qu'avant recuit et à une température identique proche de 110°C.

  Les échantillons très riches en Sélénium donnent lieu à des pics de fusion très importants à 220°C température de fusion du Sélénium.

  Tous ces résultats sont résumés dans le tableau n°4 ci-après.

% at. en Ge	AVANT RECUIT		APRES RECUIT (190°C (384 h.		
$x < 0,10$	Tg $< 110°C$ Tg ↗ avec x aire du pic ↘ avec x	Tf $\simeq 220°C$ aire faible ($x < 0,05$)	Tg ↗ $110°C$	Aire de Tf ↗ Tf= $220°C$	RX : Se hexa. + Phase Amorphe
$x \simeq 0,10$	Tg $\simeq 110°C$	Pas de Tf	Tg $\simeq 110°C$ constant		RX : pas de phase cristal.
$x > 0,10$	Tg $> 110°C$ Tg ↗ avec x		Tg ↘ $110°C$	Aire de Tf faible ($220°C$)	RX : Ge Se_2 cristal. + phase amorphe

TABLEAU N° 4

Résumé des résultats obtenus sur les matériaux massifs amorphes.

$Ge_x\ Se_{1-x}$ $(0 \leqslant x \leqslant 0,20)$

III.2 - COUCHES MINCES

3.2.1. - Avant recuit

Aspect :

Les couches minces (2000 - 3000 Å) ont par transmission une couleur qui évolue du rouge pour les échantillons très riches en Sélénium, au jaune orangé pour les compositions plus riches en Germanium (x ≠ 22% at.Ge).

En microscopie optique aucun trou, ni craquelure ne sont visibles.

La surface apparaît plane et uniforme en microscopie électronique à balayage.

Etat d'amorphicité

Les observations tant en réflexion, qu'en transmission ne révèlent aucune cristallite en microscopie optique.

Aucune raie n'est visible en diffraction de rayons X, les couches sont présumées amorphes en fonction des critères choisis précédemment.

Composition

Par fluorescence X nous avons déterminé un enrichissement des couches minces en Germanium d'environ 2% par rapport à la composition du matériau massif de départ.

La stoechiométrie est constante en épaisseur ainsi que sur une même surface. (pas de variation de couleur)

3.2.2. - Après recuit

Les échantillons ($0,05 \leq x \leq 0,22$) sont portés à une température de 190°C jusqu'à ce que des cristallites apparaissent (visibles en microscopie optique). La figure n° 14 représente le temps au bout duquel les premieres cristallites se forment pour une température de recuit constante 190°C.

D'après cette figure, la courbe semble passer par un maximum pour une composition proche de celle de l'eutectique ($x \# 0,08$) et pour un temps de 432 h. (18 jours), ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur matériaux massifs.

Les échantillons riches en Sélénium ($x \# 0,05$) commencent à cristalliser à partir de trois jours de recuit.

Les observations en microscopie optique par transmission (fig.15) montrent des cylindrites de couleur rouge foncé. Elles prennent naissance à l'interface substrat-échantillon, leur taille croît avec la durée du recuit alors que leur nombre reste constant dès que le phénomène de nucléation est terminé. (20)

Ces cylindrites sont caractéristiques de la cristallisation du Sélénium héxagonal. Ceci est confirmé par une analyse de rayons X.

Sur les couches de composition voisine de celle du composé eutectique ($0,07 \leq x < 0,12$) il est possible de voir après 430 h. de recuit environ, des formes dendritiques de couleur rouge, prenant également naissance à l'interface. Leur taille croît au cours du temps (fig. 16).

Le diagramme de rayons X obtenu à partir de ces échantillons est une superposition des deux spectres de raies du Sélénium hexagonal d'une part et du composé défini Ge Se_2 (II), d'autre part (valeurs des distances interréticulaires données dans le tableau N° 2, page 27). On notera que le spectre de raies du Sélénium est très net alors que celui de Ge Se_2 (II) apparaît avec une intensité beaucoup plus faible, ce qui ne permet cependant pas de donner quelque conclusion que ce soit sur la quantité respective de Se et de Ge Se_2 en présence. Pour des échantillons plus riches en Germanium (x ≠≠ 0,14 et 0,17) environ 240 heures de recuit permettent d'observer deux phases cristallines au sein d'une matrice encore amorphe.

La première phase de couleur jaune, caractérisée par rayons X correspond au composé défini Ge Se_2 (II). Au contact de ce dernier prennent naissance les formes dendritiques rouges décrites ci-dessus similaires à celles qui ont été observées pour la composition eutectique (fig. 17).

A partir de 20 % at. en Germanium, la phase cristalline jaune apparaît au bout de 48 heures de recuit à 190°C.

L'interface entre les particules est initialement très diffus, il devient de plus en plus net au cours du temps. La distribution est régulière quant à la taille des particules, celles-ci possèdent entre elles un haut degré de connexion (20) (fig. 18, 19 et 21).

Le spectre de raies enregistré par diffraction de rayons X est celui du composé cristallin Ge Se_2 (voir page 27).

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau N° 5 ci-après.

% at. Ge	CRISTALLISATION DES COUCHES MINCES	
		Type de cristallisation *
$x < 0,7$	Se cryst. hexagonal (taille ↗ si temps recuit ↗) + matrice amorphe cristallisation à l'interface substrat-échantillon	Nucléation - croissance
$0,7 \leqslant x < 0,12$	Dendrites rouges (Se hex. + Ge Se_2 (II) cristallin + matrice amorphe (taille ↗ si temps recuit ↗)	Nucléation - croissance
$0,14 \lesssim x \lesssim 0,22$	Cristal jaune Ge Se_2(II) + Dendrites rouges (eutectique) cristallisation à l'interface substrat - échantillon + matrice amorphe	Séparation de phase spinodale. Nucléation - croissance

TABLEAU N° 5

Résumé des résultats de recuit sur les couches minces de $Ge_x Se_{1-x}$ $(0,05 \leqslant x \leqslant 0,22)$

* Le type de cristallisation observé sera explicité dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV - INTERPRETATIONS

L'étude de la recristallisation des verres en couches minces que nous avons entreprise s'avérant très délicate, étant donné la difficulté de caractérisation des cristallites de très petitestailles,nous y avons associé une étude complémentaire sur les matériaux massifs qui nous servent ensuite de produits de départ pour la fabrication des couches minces.

Les observations en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage révèlent à chaque instant la façon dont le matériau cristallise et nous permettent d'émettre quelques hypothèses sur le type de "séparation de phase" nucléation - croissance hétérogène ou non, séparation de phase spinodale.

De plus, une technique telle que l' A.T.D. donne des températures caractéristiques, permettant de caractériser un matériau de composition et d'état thermodynamique donné.

Les rayons X ont servi à caractériser les états cristallins rencontrés après les différents recuits et ont confirmé les résultats obtenus par A.T.D. sur les matériaux massifs recuits.

D'après les résultats obtenus par ces diverses méthodes, il est possible de déterminer grossièrement 3 domaines dans l'intervalle 0 à 20% at. en Germanium. En effet, les phénomènes observés semblent être assez différents sur des échantillons pourtant très proches du point de vue composition.

$0 < x < 7\%$ at. Ge :

Dans ce domaine de composition très riche en Sélénium, l'A.T.D. donne des thermogrammes où le décrochement endothermique à Tg est nettement marqué. Celui-ci se déplace vers les hautes températures lorsqu'on procède à un recuit thermique sur un échantillon de composition donnée (fig.13)

Toutefois on note une stabilisation du Tg aux environs de 110°C, cette température étant attribuée généralement à la composition eutectique. (## 8% at. Ge).

Or, conformément aux travaux de DEMBOVSKII (14) la figure 11 montre que sur cet intervalle de composition,le Tg varie sensiblement linéairement avec la composition. Ce fait, nous permet de penser que la composition de la matrice amorphe s'enrichit en Germanium puisque le Tg augmente et ceci jusqu'à ce qu'elle atteigne la composition eutectique.

Parallèlement on observe que le pic de fusion croît avec la durée de recuit, il est toujours situé à 217°C, soit sensiblement la température de fusion du Sélenium. Ce dernier étant caractéristique des matériaux et d'intensité proportionnelle à la quantité de cristal présente dans le matériau, on peut dire que les cristallites qui se forment au sein de la matrice amorphe sont du Sélénium, et que leur nombre croit au cours du temps.

Les observations faites sur les couches minces (fig.15) montrent des cylindrites caractéristiques du Sélénium hexagonal. Ces dernières prennent naissance à l'interface échantillon - substrat. Leur distribution est régulière quant à la taille des particules, les cylindrites une fois nucléées croissent en nombre constant, la matrice s'enrichissant alors en Germanium. Il est possible que l'on ait une cristallisation hétérogène de type nucléation - croissance. Lorsque la matrice amorphe aura atteint la composition eutectique, le composé de même composition pourra alors croître de façon hétérogène au contact des cylindrites de Sélénium.

Les analyses aux rayons X confirment la présence de Sélénium héxagonal tant sur les matériaux massifs que sur les couches minces après quelques heures de recuit à 190°C.

$7 \leqslant x \leqslant 10\%$ at. Ge

Les thermogrammes enregistrés sur les échantillons massifs dans ce domaine de composition montrent un pic endothermique très marqué à une température Tg voisine de 110°C. Après 384 h. de recuit thermique à 190°C,on trouve un thermogramme semblable. Aucun pic de fusion n'est visible.

Ceci est en accord avec le fait que les verres cristallisent moins facilement à l'eutectique.

Sur les couches minces, 432 h. sont nécessaires pour voir apparaître des cristallites de formes dendritiques prenant naissance à l'interface échantillon - substrat et qui croissent au cours du temps (fig.20),jusqu'à s'interpénétrer. Là encore, les particules une fois nucléées croissent à vitesse constante, la distribution est régulière quant à la taille des cristallites. Nous avons une nucléation hétérogène de type nucléation - croissance.

La croissance privilégiée de certaines faces peut être favorisée par la présence d'impuretés ou de défauts (rayures ...) qui bloquent celles des autres faces, mais l'extension des formes aciculaires à partir du support est généralement liée à un accroissement de degré de sursaturation à distance croissante du support. Dans ces conditions, toute partie du cristal qui progresse plus rapidement que le reste peut atteindre une région où la croissance est encore plus rapide, d'où la cristallisation dendritique.

La présence d'impuretés ou d'imperfections étant beaucoup plus probable sur les couches minces que dans les échantillons massifs, il semble logique de voir les films minces cristalliser plus vite que les matériaux massifs puisqu'il existe un interface verre-solide.

Les rayons X donnent un diagramme de raies qui est la superposition des deux spectres, Sélénium héxagonal et $Ge\ Se_2$ (II) cristallin, ce dernier étant d'intensité beaucoup plus faible.

Le diagramme de poudre a été réalisé sur les couches minces.

$10 < x \leqslant 20\%$ at. Ge :

Les thermogrammes montrent dans ce domaine des décrochements endothermiques nettement moins marqués que pour les échantillons précédents. Ils prennent la forme non plus d'un pic mais d'une marche d'escalier. Dans cet intervalle de composition, la température caractéristique Tg décroît lorsque la durée de recuit à 190°C augmente jusqu'à se stabiliser aux environs de 110°C. (Tg de l'eutectique).

D'après la fig.11, la matrice amorphe s'enrichit en Sélénium au cours du temps puisque son Tg décroît, sa composition varie continuement.

Sur les échantillons en couche mince, on observe une séparation en deux "phases" de façon très diffuse (fig.21), les contours et la géométrie s' affinant au cours du temps (fig.21 a et b).

Par contre il n'y a pas de variation de taille au cours de la durée du recuit. Il pourrait s'agir s'une "séparation de phase" de type spinodale en accord avec la théorie décrite par J.W. CAHN (20).

Le composé eutectique encore "amorphe" pourra alors nucléer sans barrière thermodynamique à la nucléation au contact de la phase cristalline par un phénomène de nucléation - croissance.
On est en présence d'une cristallisation de type hétérogène.(fig.17)

CHAPITRE V - CONCLUSION

La première partie de ce travail a été consacrée à la mise au point d'une méthode d'évaporation permettant de minimiser au maximum les échauffements dus au rayonnement et obtenir ainsi une bonne reproductibilité de la stoechiométrie des échantillons amorphes en couches minces tant en surface qu'en volume.

Nous avons obtenu un faisceau d'informations complémentaires par l'emploi de techniques très différentes telles la diffraction des rayons X, la microanalyse thermique différentielle, la microscopie optique et électronique à balayage.

Dans le domaine de composition choisi (de $x = 0$ à $x = 0,20$) nous avons explicité les formes de recristallisation observées :

- cristallisation par nucléation-croissance de type hétérogène de cylindrites rouges foncées de Sélénium héxagonal pour $0 \leqslant x \leqslant 0,07$.

- cristallisation par nucléation-croissance de type hétérogène de formes dendritiques rouges pour les compositions proches de celle de l'eutectique c'est-à-dire pour x voisin de 0,08.

- séparation de phase probablement spinodale suivie d'une cristallisation hétérogène de dendrites rouges au contact de la phase cristalline déjà formée $Ge\ Se_2$(II) de couleur jaune.

Cette étude et les informations nouvelles qu'elle apporte pourrait être poursuivie par l'exploration d'autres parties du diagramme Ge-Se par l'observation de la recristallisation des couches minces recuites à d'autres températures ou réalisées dans des conditions d'évaporation différentes (température de substrat par exemple).

B I B L I O G R A P H I E

(1) - The photo crystallization of amorphous Selenium thin films
R. CLEMENT, J.C CARBALLES and B. de CREMOUX.
Journal of non Crystalline Solids, 15 (1974) 505-516.

(2) - Thèse présentée à l'UNIVERSITE de PARIS-SUD CENTRE D'ORSAY
par P. TRONC le 26 Juin 1974.

(3) - S.C. MOSS, J.P de NEUFVILLE
Mat. Res. Bull vol. 7, P 423

(4) - T. TAKARI, R. ROY, G.J MAC CARTHY
Mat. Res. Bull Vol. 5 pp. 529-540 (1970)

(5) - S. ASAI, E. MARUYAMA
Supplement to the journal of the Japan Society of Applied Physics.
Vol. 40, (1971), pp. 172-176

(6) - T.KUROSU, M. SAITO, R. HAMADA, M. KIKUCHI
Sol. State. Com. vol. 9 pp. 1945-1948 (1971)

(7) - R.J. Von GUTTFELD, P. CHAUDHARI
Jap. j. Vol. 43 pp. 4688-4693 (Nov. 1972)

(8) - F. FEINLEIB, S. IWASA, S.C. MOSS, J.P de NEUFVILLE, S.R OVSHINSKY.
J. of non cryst. Solids 8-10 (1972) pp. 903-916

(9) - T. IGO, Y. TOYOSHIMA
Jap. J. Appl. Phys. 11 (1972) pp. 117-118

(10) - A. BRENAC
Journée d'information sur "l'élaboration des composés semi-conducteurs amorphes et cristallins", Caen (Calvados) Oct. 1972

(11) - VINOGRADOVA G.Z., DEMBOVSKII S.A., SIVKOVA N.B
Rus. J. of Inorg. Chem. 13 (7) (1968) 1051

(12) - CHUN HUA LIU, PASHINKIN A.S Novoselova A.V Dokl. Akad. Nauk. SSSR 146 (5) (1962) 1092

(13) - A. FELTZ, H.J. BUTTNER, F.J LIPPMANN and W. MAUL
J. of non Cryst. Solids 8-10 (1972) pp. 64-71

(14) - S.A. DEMBOVSKII, C.Z. VINOGRADOVA and A.S PASHINKIN
Rus. J. of Inorg. Chem. 10, 903 (1965)

(15) - L. ROSS et M. BOURGON
Canadian J. of Chem. 47, 2555 (1969)

(16) - P. QUENEZ, P. KHODADAD et R. CEOLIN
Bull. Soc. Chim. FRANCE 1, 117 (1972)

(17) - D.M. CHIZHIKOV and V.P. SHCHASTLIVYI
(Translated from Russian by Eugène M. ELKIN) édité par Collets Ltd (1968)

(18) - J.P. AUDIERE, J.C CARBALLES et C. MAZIERES
Journal of thermal Analysis Vol. 6 (1974) 27-36

(19) - J. BURGEAT, G. LE ROUX, A. BRENAC
Journal of applied crystallography 8 325 (1975)

(20) - J.W. CAHN, R.J. CHARLES
Phys. and chem. of glasses Vol. 6 n° 5 (Oct. 1965)

(21) - J. ZARZYCKI et F. NAUDIN
Journal of non cryst. Solids 1 (1969) 215

(22) - J.W. CAHN
Transactions of the metallurgical Society of Aime
Vol. 242 Fev. 1968 p. 166.

(23) - G.F. NEILSEN
Physics and chemisty of glasses Vol. 10 n° 2 April 1979

(24) - T.H. ELMER, M.E NORDBERG, G.B CARRIER and E.J. KORDA
Journal of American Ceramic Society Vol. 53 n° 4 (April 1970) pp 171-175.

(25) - T.P. SEWARD, D.R. UHLMANN and D. TURNBULL
Journal of the Am. Ceram. Society Vol. 51 n° 5 (May 1968)

(26) - R.ROY, Symp. on nucleation and crystallisation in glasses and melts Am. Ceram. Soc. (1969) 39.

(27) - Thèse de spécialité soutenue par R. AZOULAY le 13 Juin 1975 à l'Université Pierre et Marie Curie

(28) - R.E. LOEHMAN, A.J ARMSTRONG, D.W FIRESTONE et R.W. GOULD
Journal of Non Crystalline Solids 8-10 72 (1972)

(29) - Z.U. BORISOVA, R.L MYULLER et CHIN CHENG TS'AI, ZH PRIKL Kh. 35 774 (1962).

(30) - Note de MM. J.C. MALAURENT, J. DIXMIER et C. MAZIERES présentée par M.A. GUINIER
C.R Acad. Sc. PARIS, t.275 (13 Novembre 1972) - Série B - 743

(31) - L. CH'UN-HUA, A S PASHINKIN et A.V. NOVOSELOVA
Rus. Journal of Inorg. chem. 7, 9 (1962) 1117

(32) - P. UNGER et P. CHERIN Coordination in crystalline Selenium COOPER Page 224 et 228.

LISTE DES FIGURES

Fig. 1 (- A - Sélénium héxagonal
(- B - Sélénium monoclinique α
(- C - Sélénium monoclinique β

Fig. 2 - Diagramme de phase du système Ge-Se $0 \leqslant x \leqslant 0,50$

Fig. 3 - a-b-et c - Energie interne d'un alliage binaire A-B

Fig. 4 - a- Allure de la courbe - TS = f (c)
b et c - Energie libre d'un alliage binaire A-B

Fig. 5 - Représentation schématique des domaines de séparation de phase par nucléation-croissance et par mécanisme spinodal dans un alliage binaire.

Fig. 6 - Platine inférieure du bâti d'évaporation.

Fig. 7 - Schéma du montage utilisé pour la fabrication des couches minces

Fig. 8 - Platine supérieure du bâti d'évaporation

Fig. 9 - Tête de mesure d' A.T.D. - Sonde type GS, capacité 25 μl

Fig.10 - Ampoules de quartz pour conditionnement des échantillons destinés aux mesures d'A.T.D.

Fig.11 - Variation du Tg en fonction du pourcentage atomique des verres $Ge_x Se_{1-x}$ - $0 \leqslant x \leqslant 0,20$ -

Fig.12 - Thermogrammes des composés $Ge_x Se_{1-x}$ - $0 \leqslant x \leqslant 0,20$

Fig.13 - Thermogrammes du composé $Ge_{0,05} Se_{0,95}$
Evolution avec la durée de recuit (190°C)

Fig. 14 - Observation des premières cristallites en microscopie optique en fonction de la durée de recuit sur des couches minces $0 \leqslant x \leqslant 0,22$

Fig. 15 - Couche mince $Ge_{0,05}\ Se_{0,95}$ recuite 72 heures à 190°C
Observation en microscopie optique.

Fig. 16 - Couche mince $Ge_{0,09}\ Se_{0,91}$ recuite 430 heures à 190°C
Observation en microscopie optique.

Fig. 17 - Couche mince $Ge_{0,16}\ Se_{0,84}$ recuite 240 heures à 190°C
Observation en microscopie optique.

Fig. 18 - Couche mince $Ge_{0,20}\ Se_{0,80}$ recuite 48 heures à 190°C
Observation en microscopie optique.

Fig. 19 - Couche mince $Ge_{0,20}\ Se_{0,80}$ recuite 48 heures à 190°C
Observation en microscopie électronique à balayage.

Fig. 20 - Evolution avec le temps de recuit d'une couche mince $Ge_{0,09}\ Se_{0,91}$
Observation en microscopie optique : a - (380 h, 190°C)
b - (430 h, 190°C)
c - (460 h, 190°C)

Fig. 21 - Evolution avec le temps de recuit d'une couche mince $Ge_{0,20}\ Se_{0,80}$
Observation en microscopie optique a - (72 h, 190°C)

Observation en microscopie électronique à balayage
c - (48 h, 190°C)
b - (72 h, 190°C)

LEGENDE DES FIGURES

FIGURE 6

1) Réservoir contenant les produits en poudre

2) Tube distributeur

3) Creuset d'évaporation des composés amorphes

4) Boîtier en alumine

5) Extrémités de l'enroulement de tungstène

6) Amenées de courant

7) Creuset d'évaporation d'or

FIGURE 8

1) Porte - substrats

2) Substrats

3) Thermocoax chauffant le porte - substrat

4) Circuit de refroidissement du porte - substrat

5) Thermocouple mesurant la température au niveau des substrats

6) Cache métallique pivotant

7) jauge à vide

8) Quartz vibrant

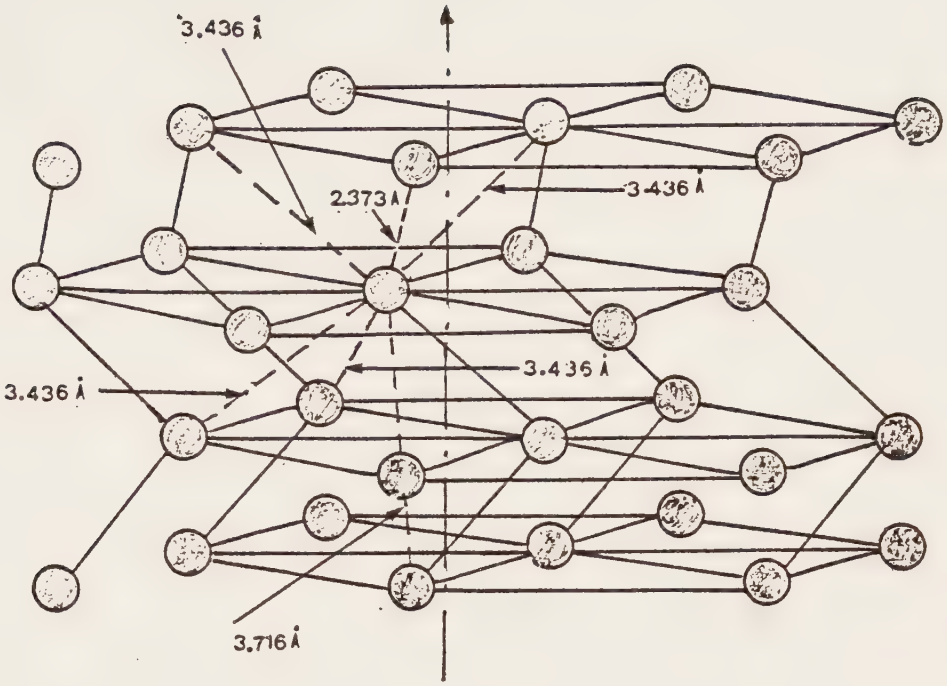


Figure I - A - Sélenium hexagonal (32)

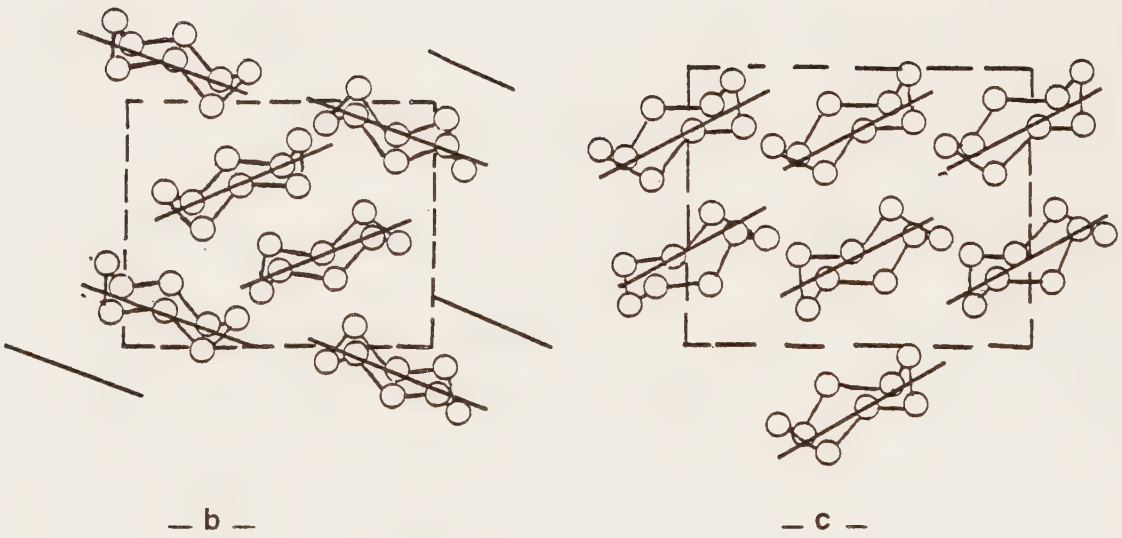


Figure I - B - Sélenium monoclinique α (32)
- C - Sélenium monoclinique β

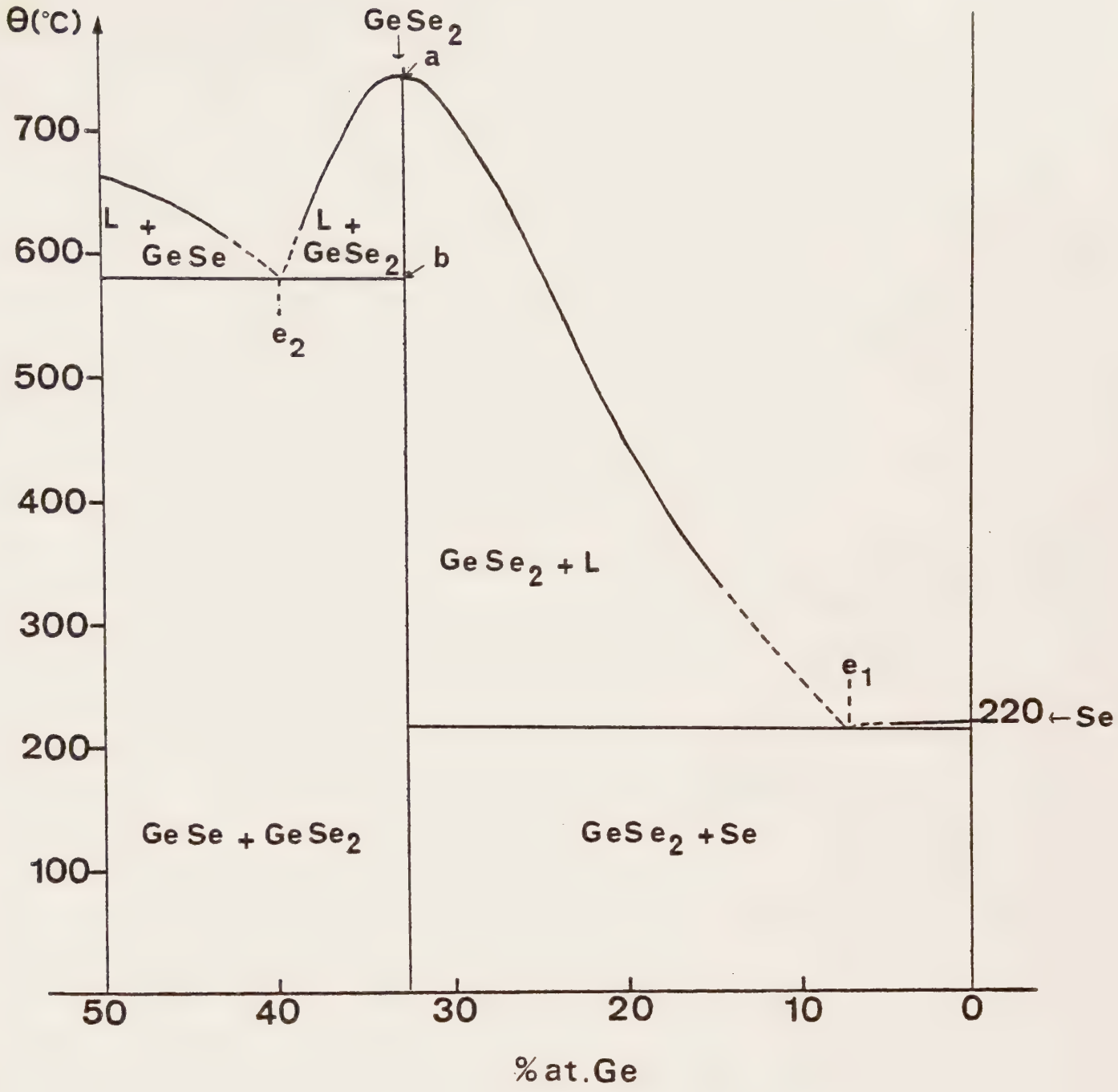


Figure 2 - Diagramme de phase du système Ge - Se - $0 \leq x \leq 0{,}50$

e_1 : % at.Ge : 8(I4), 5 (I3)

e_2 : % at.Ge :38 (II)40-42 (I5)43 (I6)

a : 740°C (II,I5,I6,I7)

b : 580°C (II) , 578°C (I5) , 573°C (I6)

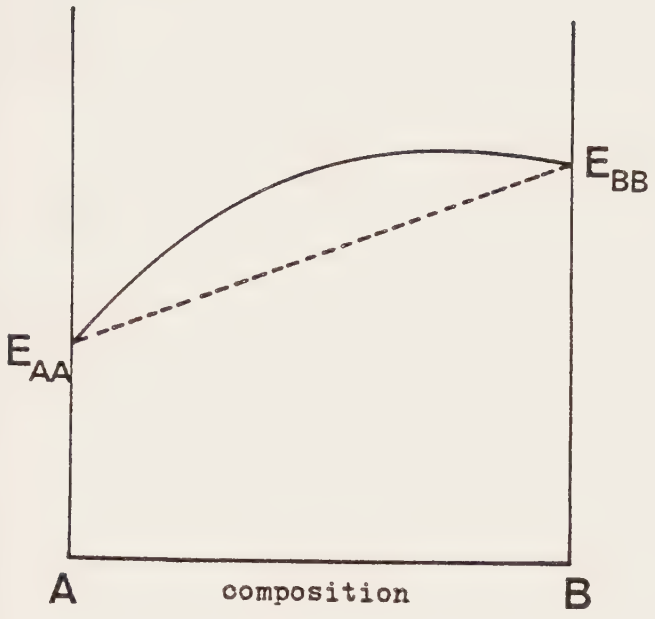


Fig.3-a

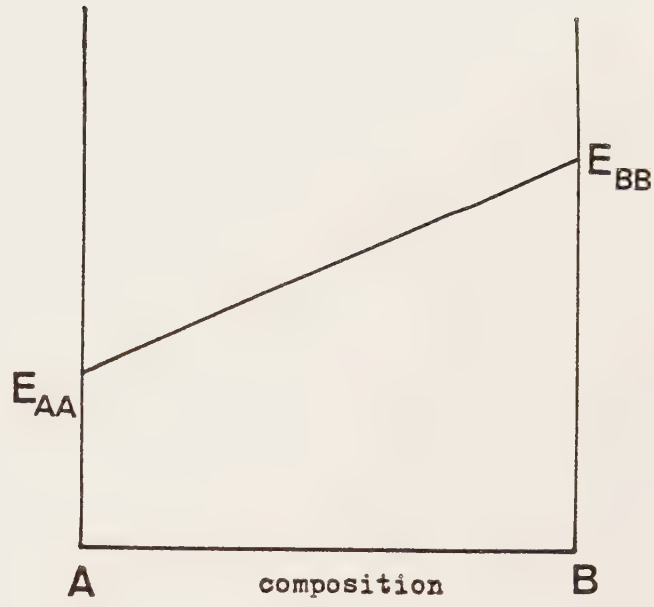


Fig.3-b

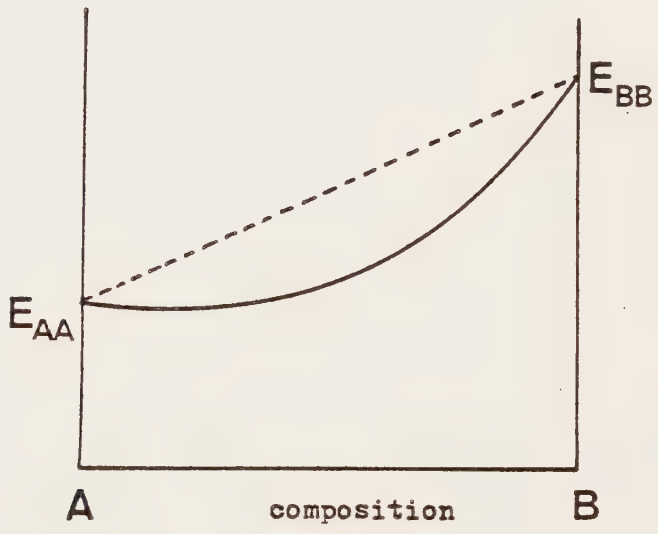


Fig.3-c

Figure 3 – Energie interne d'un alliage binaire A-B

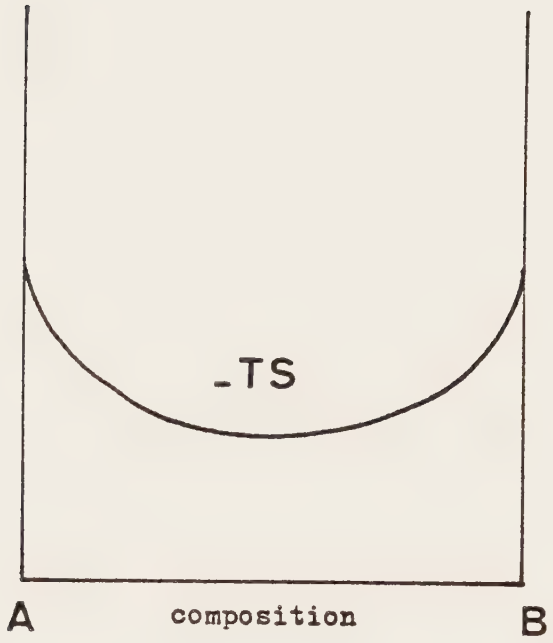


Figure 4 -a- Allure de la courbe -TS = f(c)

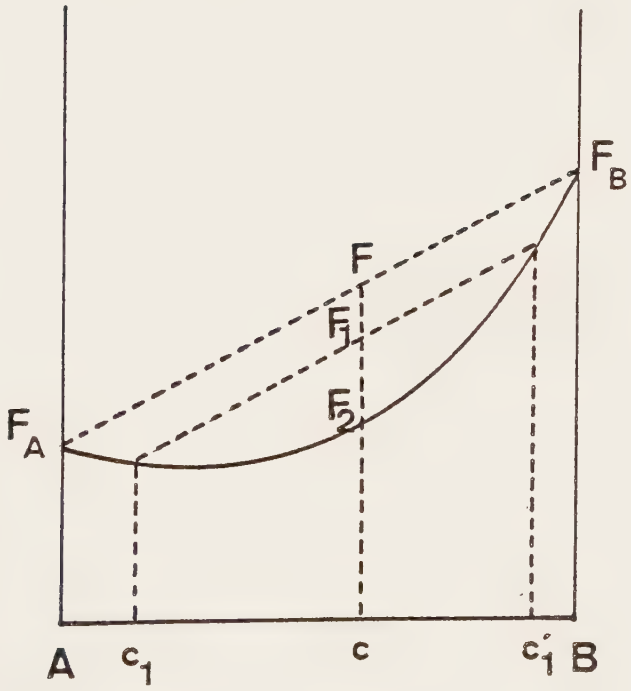


Figure 4 - b

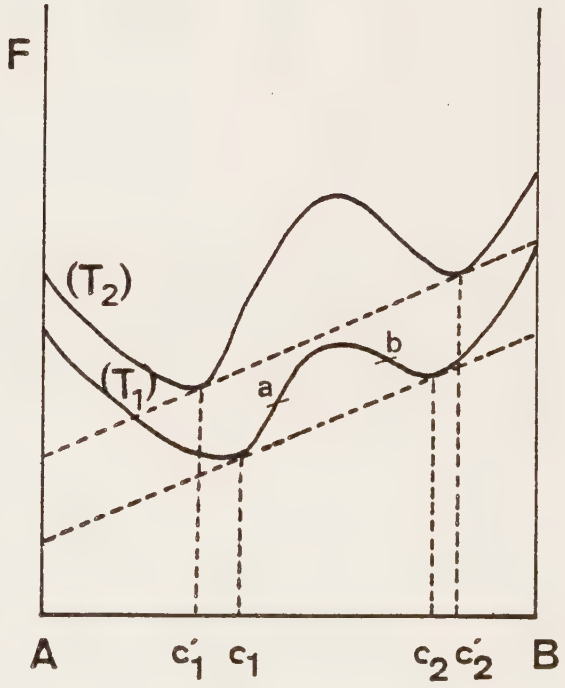


Figure 4 - c

Energie libre d'un alliage binaire A-B

séparation de phase par nucleation-croissance

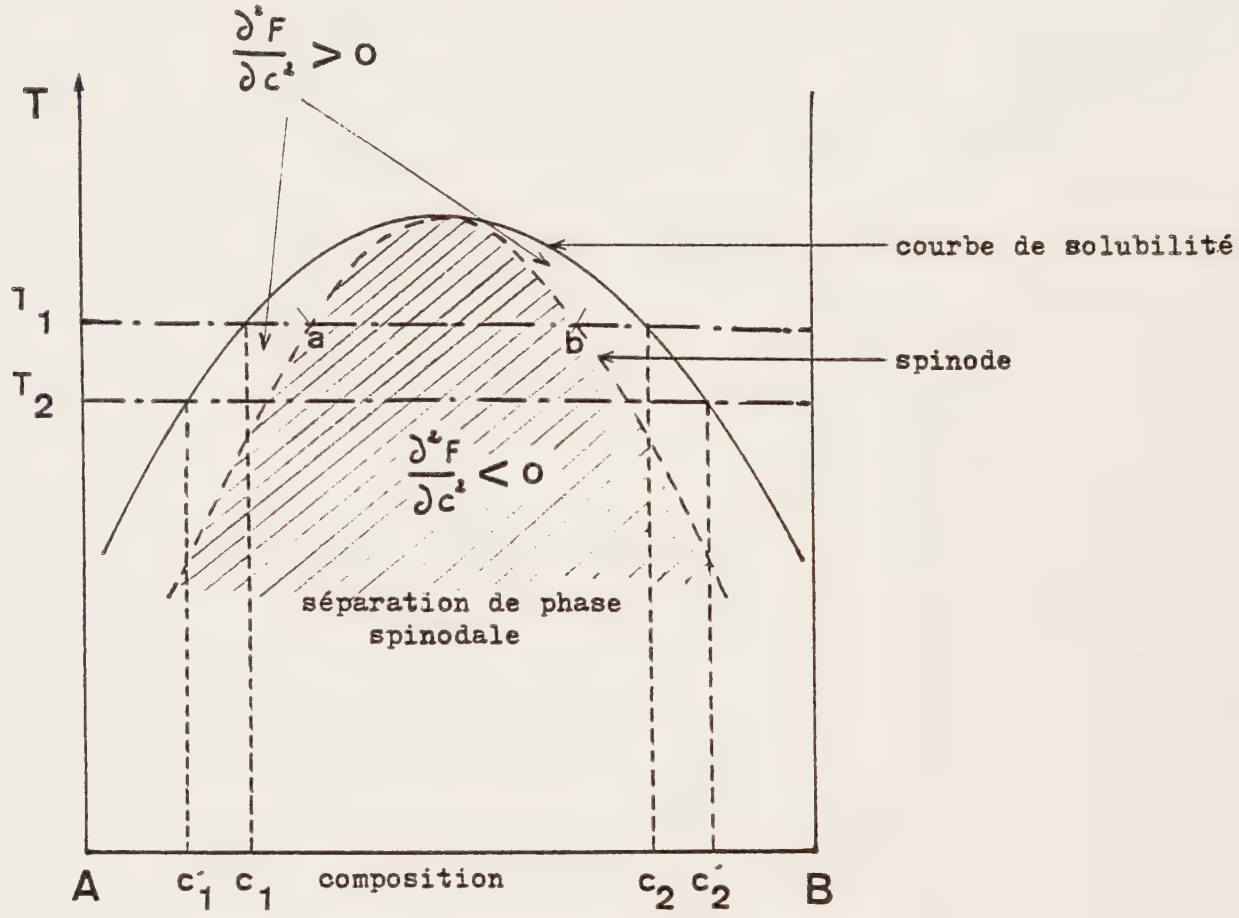


Figure - 5 - Représentation schématique des domaines de séparation de phase par nucleation-croissance et par mécanisme spinodal dans un alliage binaire .

Figure 6 - Platine inférieure du bâti d'évaporation

1
2
5
6
7

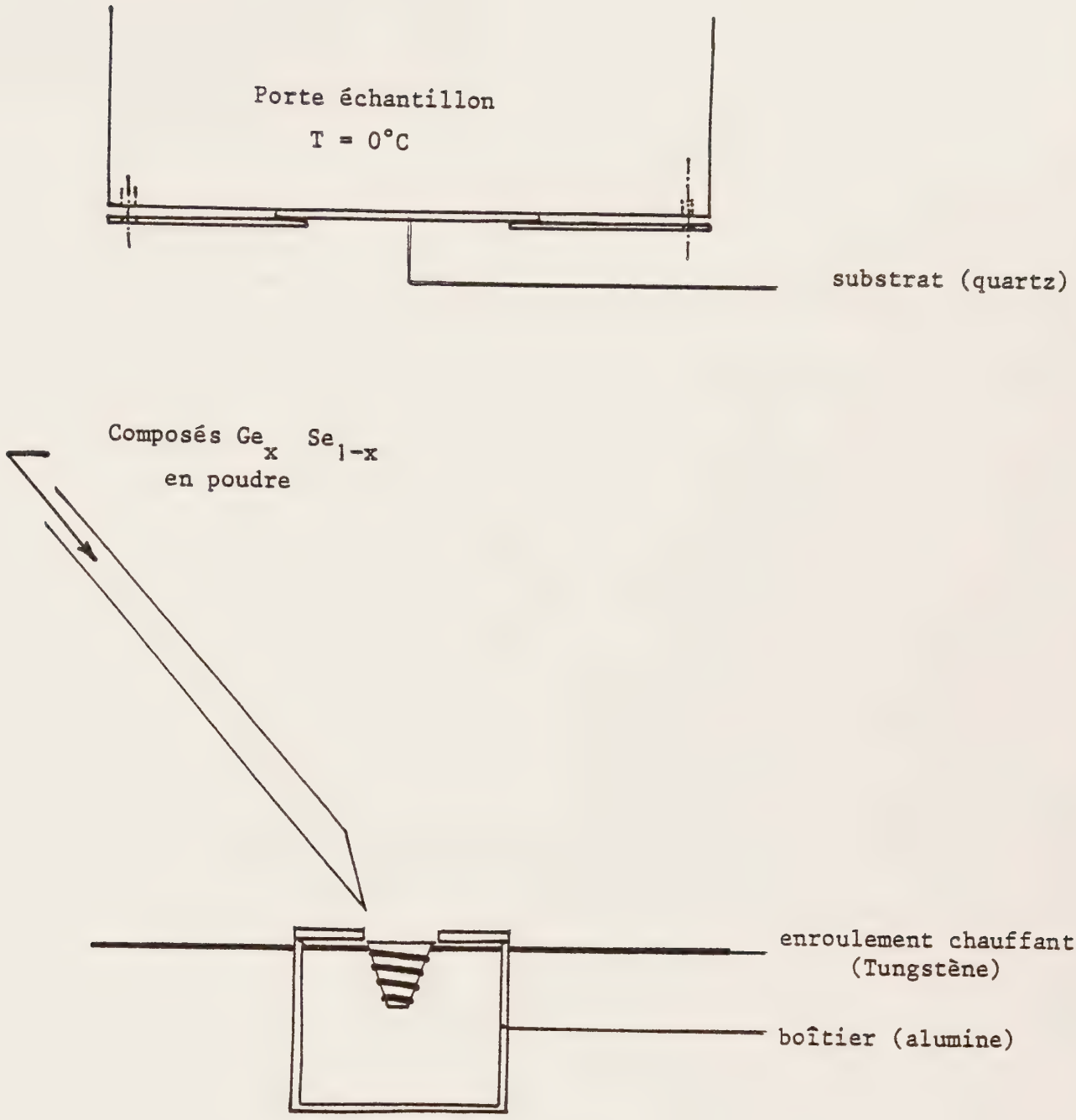


Figure 7 - Schéma du montage utilisé pour la fabrication des couches minces

Figure 8 - Platine supérieure du bâti d'évaporation

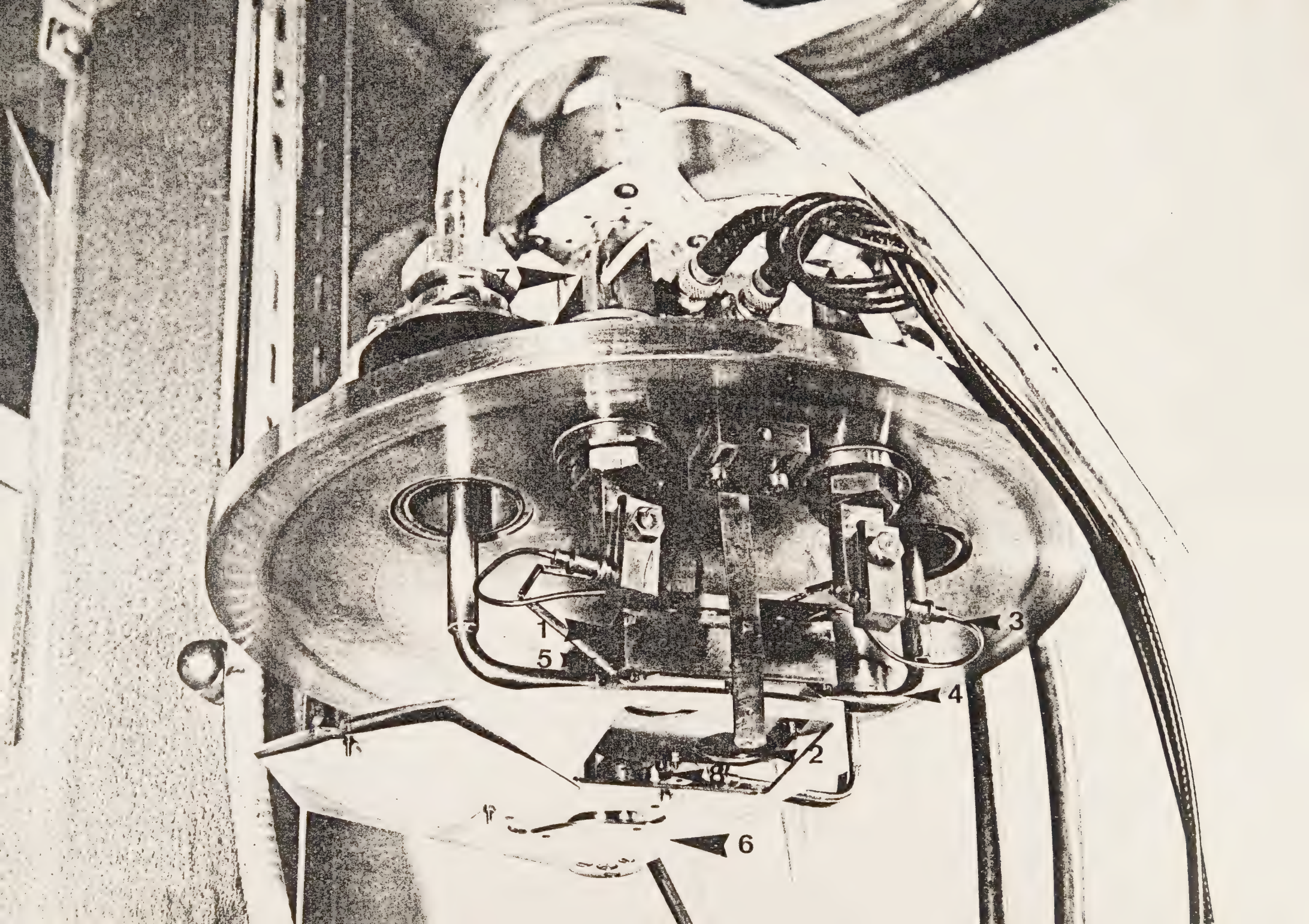
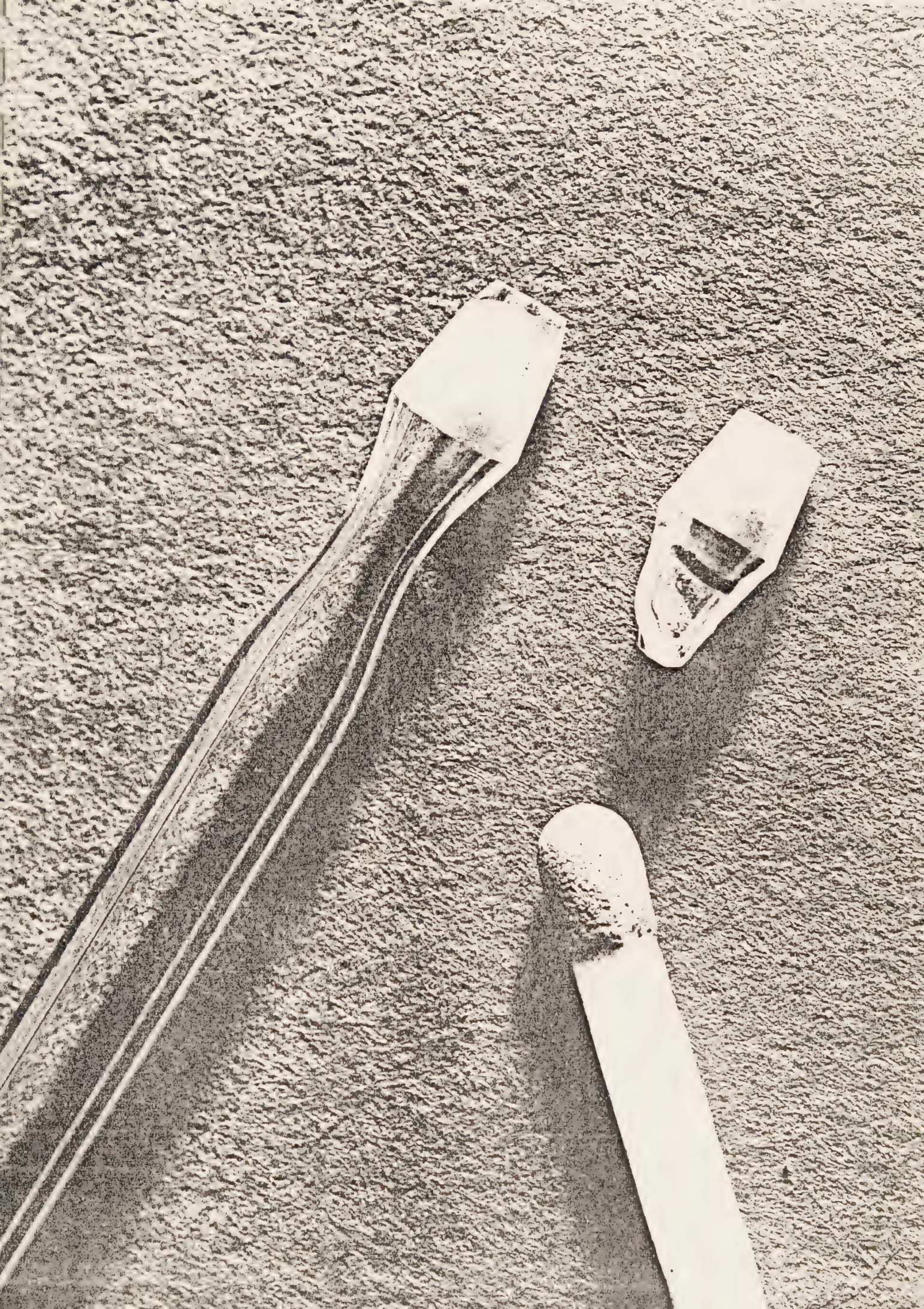

7
1
5
3
4
2
8
6

Figure 9 - Tête de mesure d'A.T.D. - Sonde type GS, capacité 25 µl

4 mm

Figure 10 - Ampoules de quartz pour conditionnement des échantillons destinés aux mesures d'A.T.D.



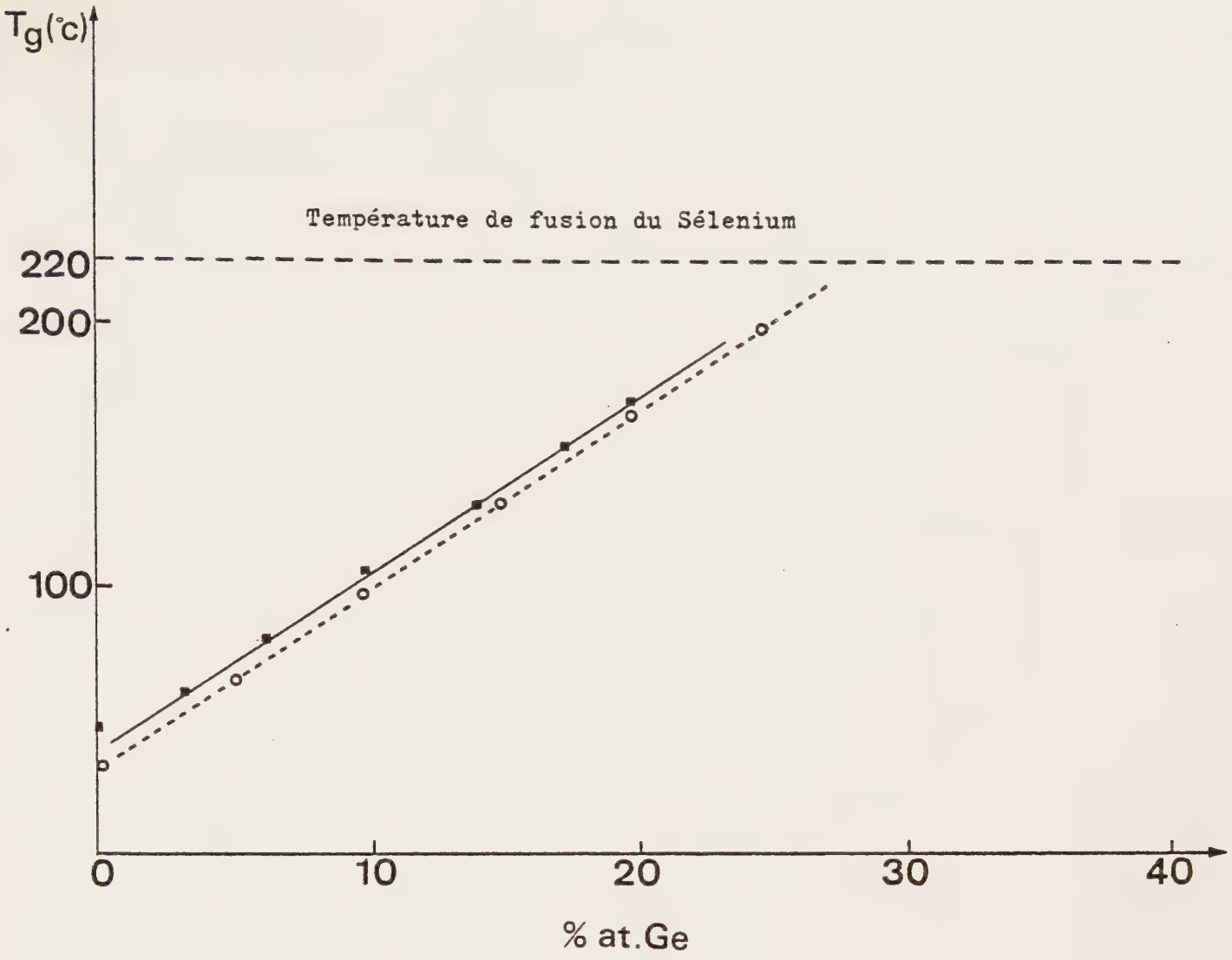


Figure 11 - Variation du Tg en fonction du pourcentage atomique des verres $Ge_x\ Se_{I-x}$

▪ nos résultats d'A.T.D.
o Dembovskii (14)

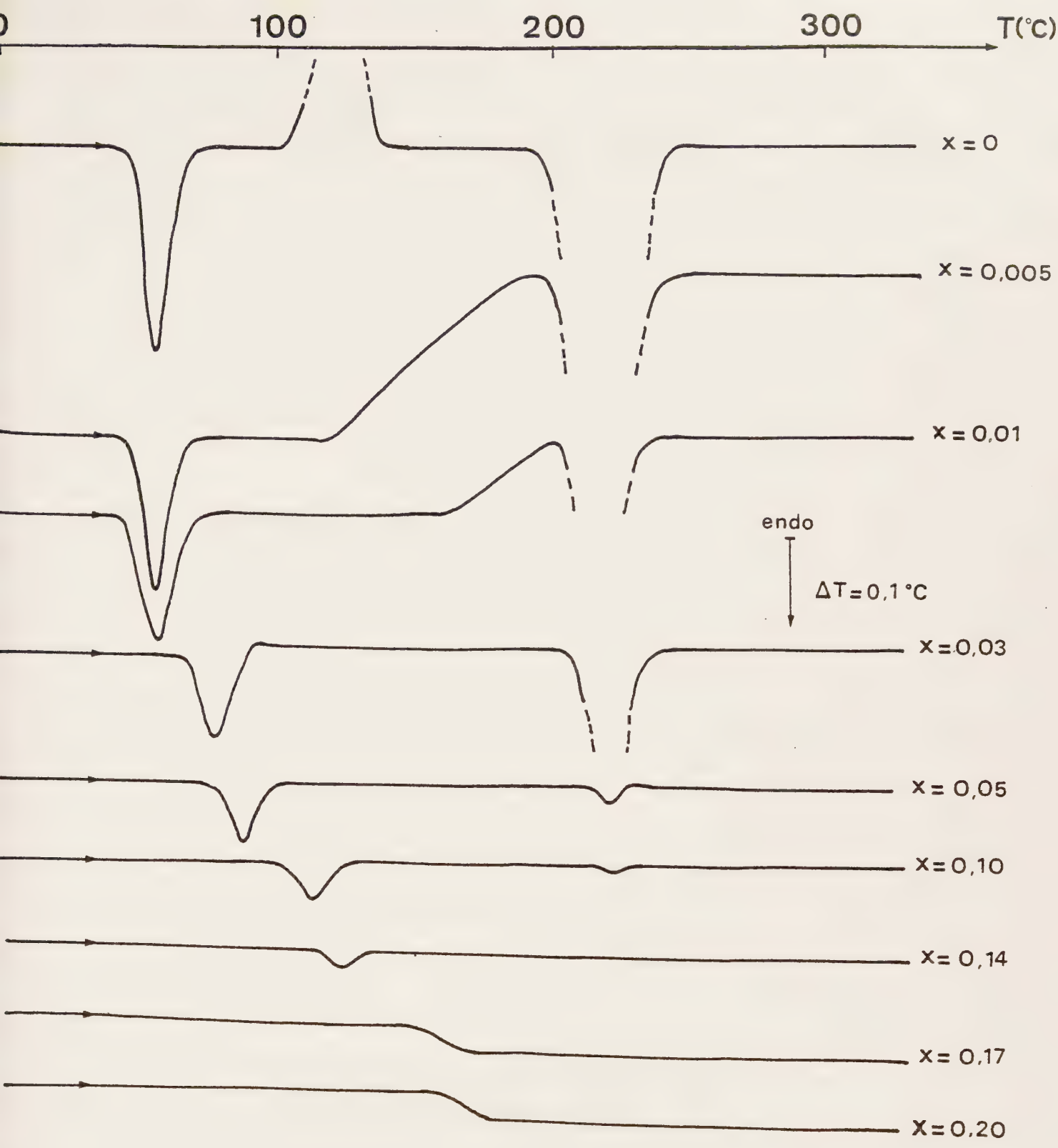


Figure 12 - Thermogrammes des composés Ge_xSe_{1-x} ; $0 \leqslant x \leqslant 0,20$

Masse de produit m = 20mg
Vitesse de montée en température 16°/min

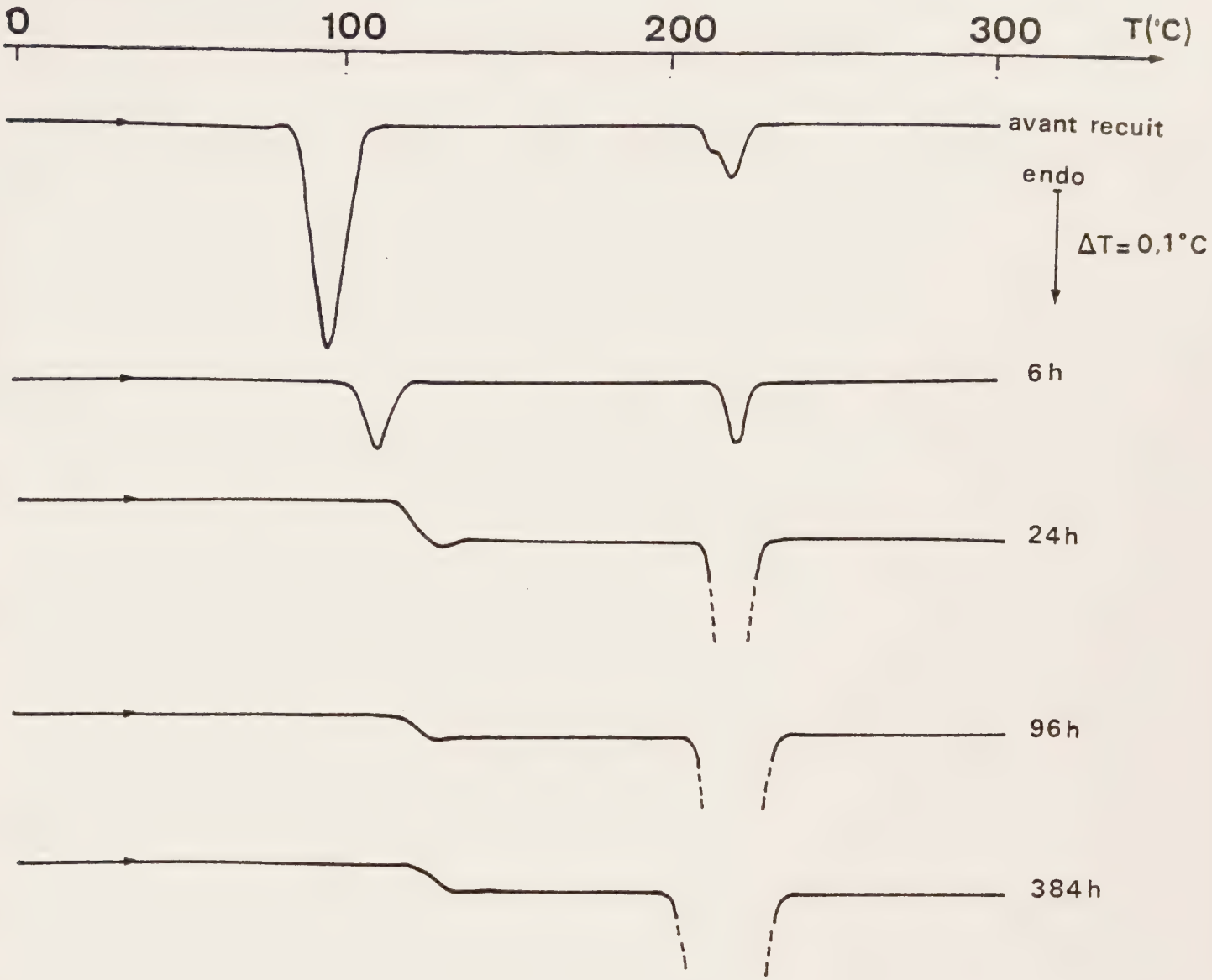


Figure 13 - Thermogrammes du composé $Ge_{0,05}Se_{0,95}$
Evolution avec la durée de recuit (190°c)

Masse de produit m = 20mg
Vitesse de montée en température 16°/min

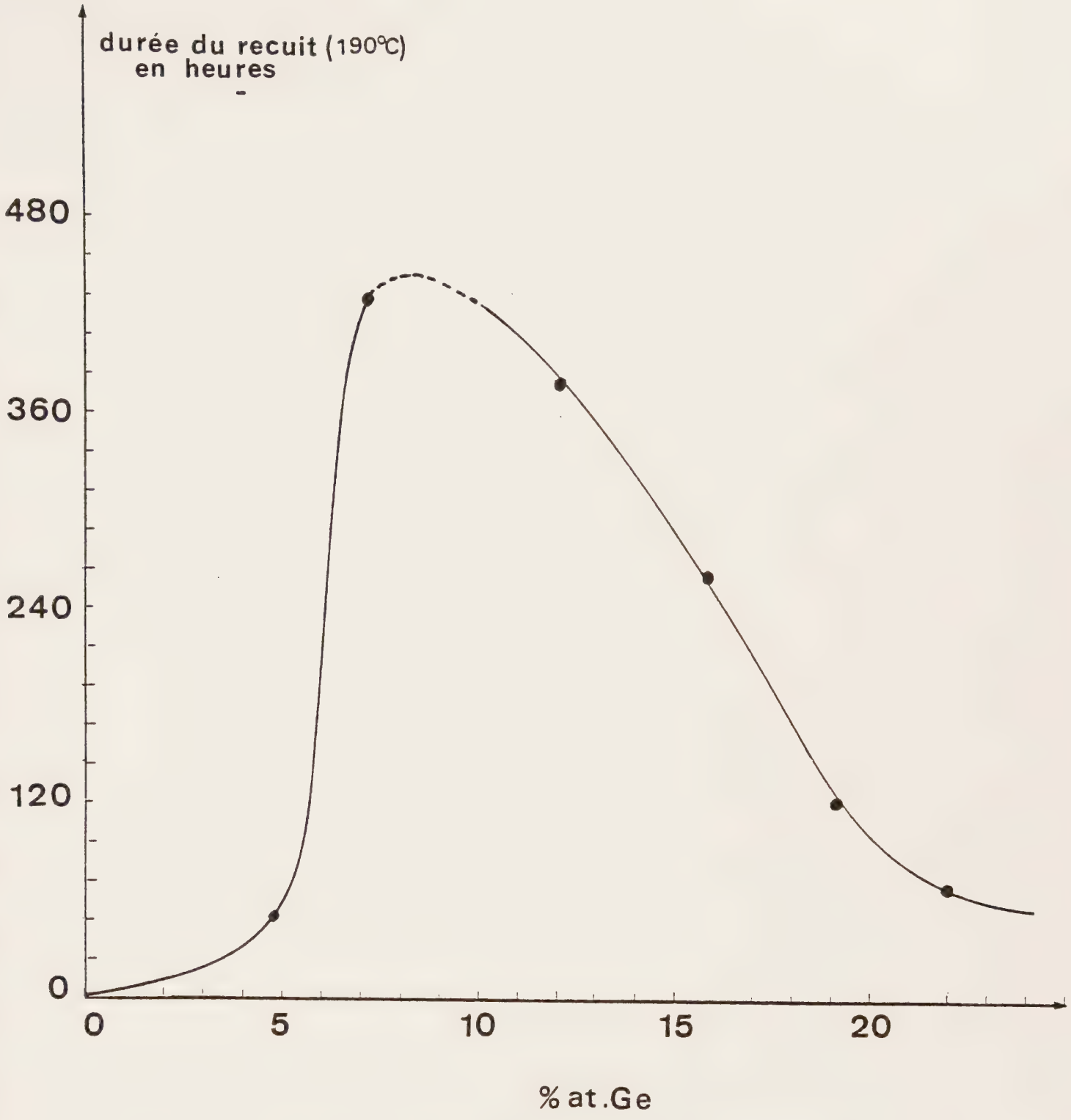


Figure 14 - Observation des premières cristallites en microscopie optique en fonction de la durée de recuit sur des couches minces $0 \leqslant x \leqslant 0,22$

Figure 15 - Couche mince $Ge_{0,05}Se_{0,95}$ recuite 72 heures à 190°C
Observation en microscopie optique

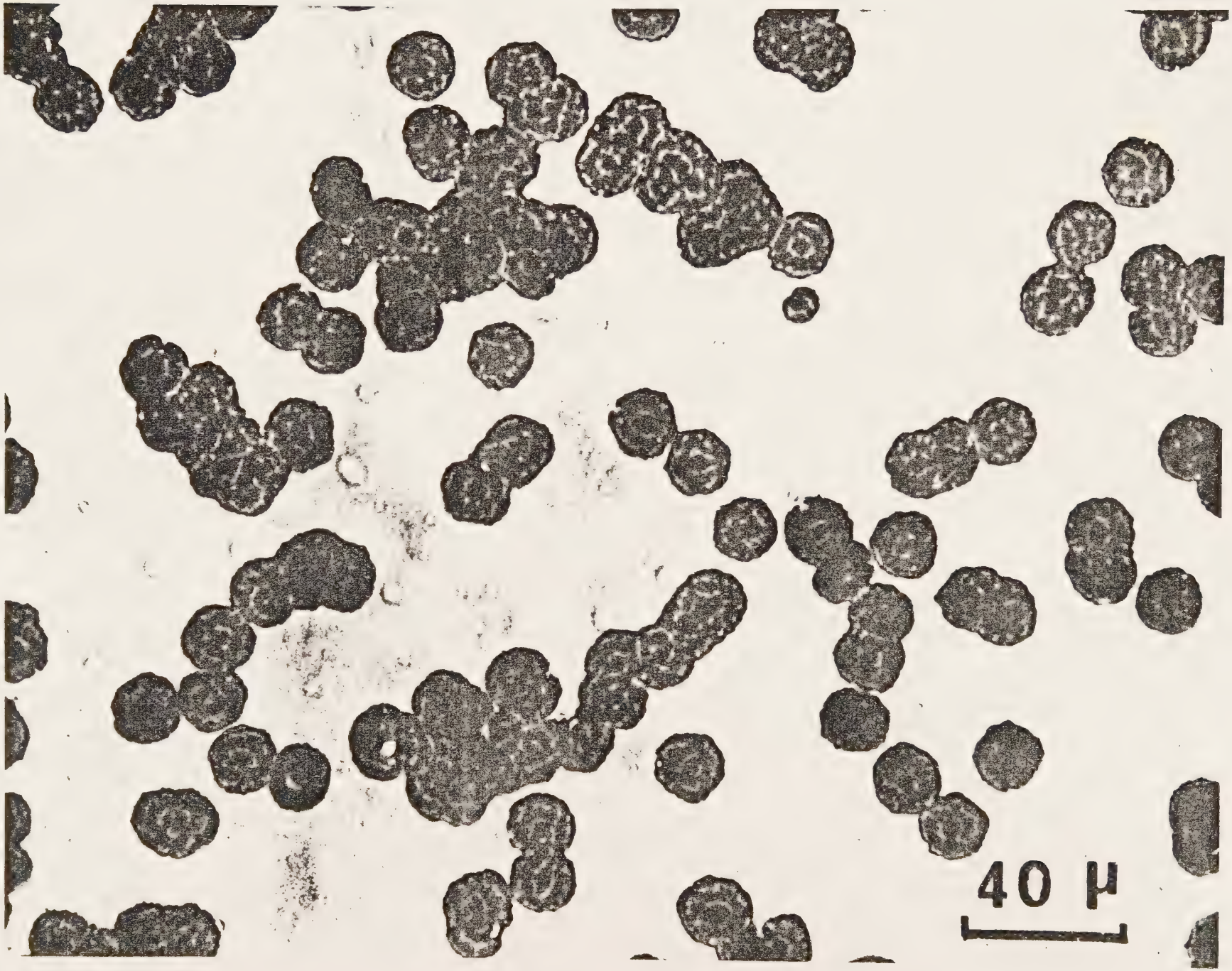

40 µ

Figure 16 - Couche mince $Ge_{0,09}Se_{0,91}$ recuite 430 heures à 190°C
Observation en microscopie optique

50 μ

Figure 17 - Couche mince $Ge_{0,16}Se_{0,84}$ recuite 240 heures à 190°C
Observation en microscopie optique

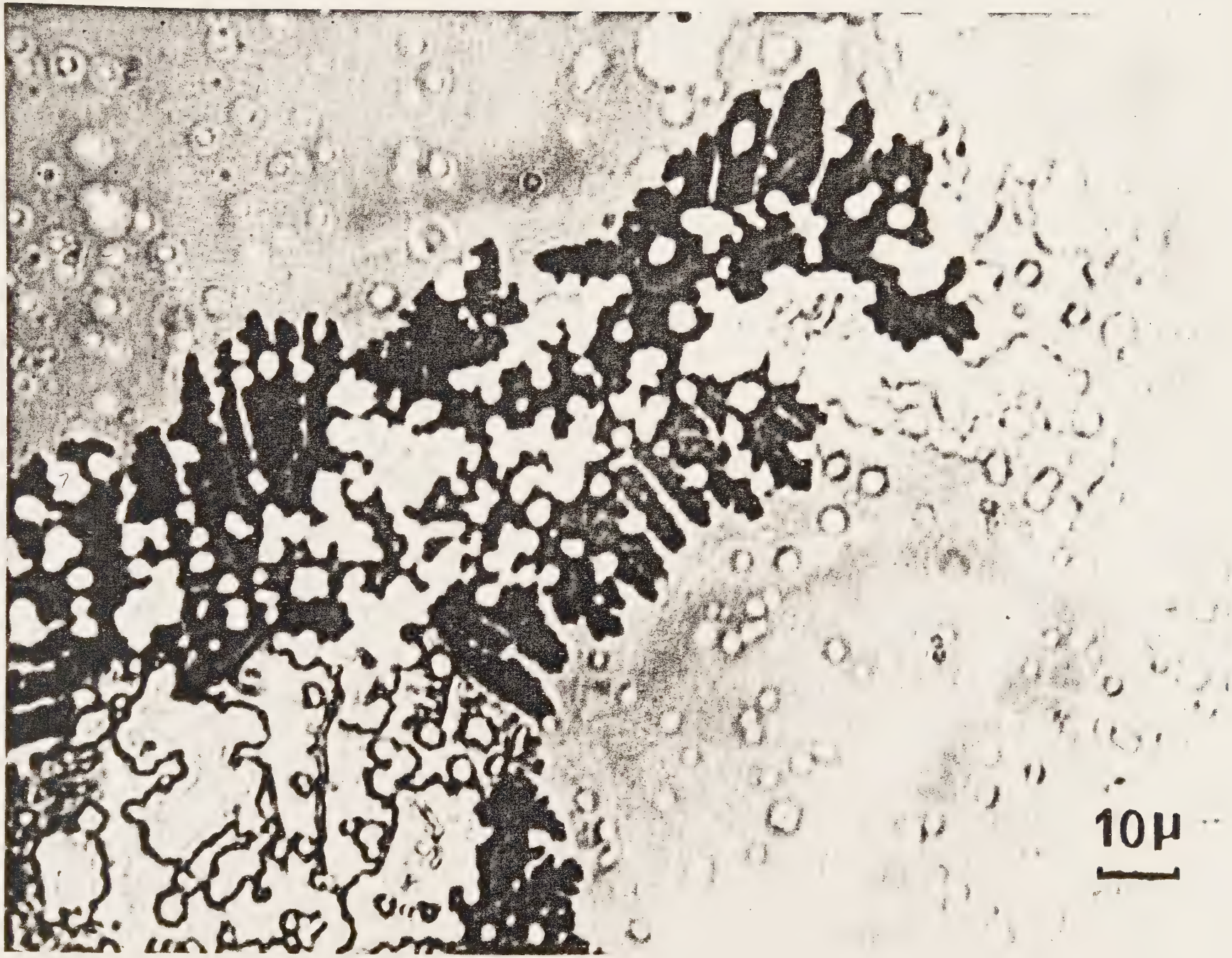

10μ

Figure 18 - Couche mince $Ge_{0,20}Se_{0,80}$ recuite 48 heures à 190°C
Observation en microscopie optique

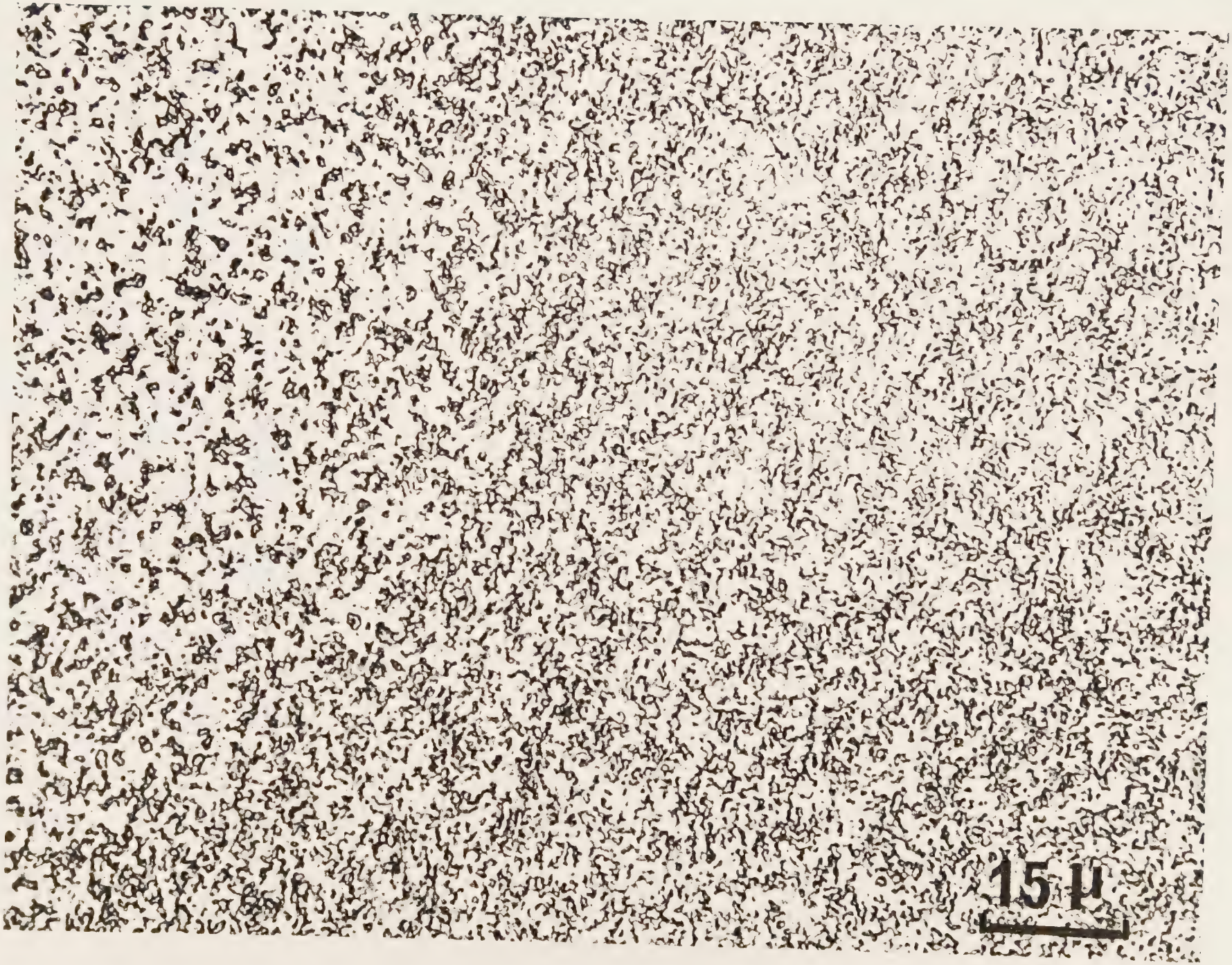

15 μ

Figure 19 - Couche mince $Ge_{0,20}Se_{0,80}$ recuite 48 heures à 190°C
Observation en microscopie électronique à balayage

3µm

Figure 20 - Evolution avec le temps de recuit d'une couche mince $Ge_{0,09}Se_{0,9I}$

Observation en microscopie optique

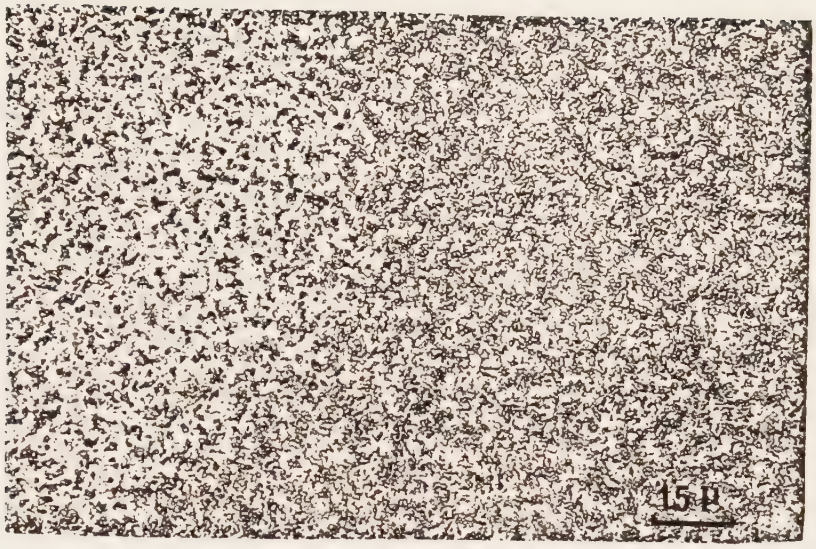
a
50 µ

b
50 µ

c
50 µ

Figure 21 - Evolution avec le temps de recuit d'une couche mince $Ge_{0,20}Se_{0,80}$

Observation en microscopie optique et électonique à balayage



— a —

— b —

— c —